

Infrarot-spektrometrische
Spurengasbestimmung
in für elektrische Schaltanlagen
verwendetem Schwefelhexafluorid

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Roland Kurte

Dortmund 2002

Als Dissertation genehmigt vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund.

Tag der mündlichen Prüfung: 26.03.2002

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. N. Krause

Erstberichterstatte: Prof. Dr. D. Klockow

Zweitberichterstatte: Prof. Dr. P. Bleckmann

1	EINLEITUNG UND UMFELD DER ARBEIT	1
2	VERWENDUNG VON SF ₆ IN ELEKTRISCHEN SCHALTANLAGEN.....	4
2.1	ALLGEMEINE VERWENDUNG UND EINSATZGEBIETE VON SF ₆	4
2.2	GAS-ISOLIERTE HOCHSPANNUNGSANLAGEN	5
2.3	ENTLADUNGEN IM ISOLIERGAS SCHWEFELHEXAFLUORID	6
2.3.1	<i>Teilentladungen (Corona)</i>	6
2.3.2	<i>Funkenentladung</i>	8
2.3.3	<i>Bogenentladung</i>	9
2.4	PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON SCHWEFELHEXAFLUORID UND EINIGEN SEINER NEBENPRODUKTE	9
2.5	UMWELTASPEKTE DES EINSATZES VON SF ₆	12
2.6	BEREITS BEKANNTE ANALYSENMETHODEN FÜR SF ₆ UND DIE DARAUS GEBILDETEN NEBENPRODUKTE.....	13
3	EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN	15
3.1	GRUNDLAGEN DER INFRAROT-SPEKTROSKOPIE	15
3.2	APPARATIVE UND MESSTECHNISCHE ASPEKTE.....	20
3.2.1	<i>Spektrenaufnahme mit FTIR-Spektrometern</i>	20
3.2.2	<i>Messtechniken für die Untersuchung von Gasen</i>	24
3.3	UNTERSUCHUNGEN ZUR VERBESSERUNG DER PHOTOMETRISCHEN GENAUIGKEIT	28
3.4	REFERENZSPEKTRENERSTELLUNG.....	32
3.5	QUANTITATIVE AUSWERTUNG DER IR-GASSPEKTREN	35
3.5.1	<i>Univariate Kalibration</i>	36
3.5.2	<i>Multivariate Kalibrationen mittels Least-Squares Algorithmus</i>	40
3.5.3	<i>Multivariate Kalibrationen mittels Partial Least-Squares Algorithmus</i>	42

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	45
4.1	VERSUCHSAUFBAU DER ENTLADUNGSEXPERIMENTE.....	45
4.2	TEILENTLADUNGSEXPERIMENTE	46
4.3	FUNKENEXPERIMENTE	52
4.4	SPEKTRENAUSWERTUNG MITTELS PARTIAL LEAST-SQUARES	60
4.5	AUSWERTUNG DER IR-SPEKTREN VON GASPROBEN AUS HOCHSPANNUNGSANLAGEN	70
4.6	ZUSAMMENFÜHRUNG VON ERGEBNISSEN DER IR-SPEKTROMETRISCHEN GASANALYTIK UND DER OBERFLÄCHENANALYTIK DER VERWENDETEN METALLISCHEN ELEKTRODEN.....	71
4.7	ERGEBNISSE MIT NEUEN MESSTECHNIKEN.....	74
4.8	VERSUCH EINER GESAMTBILANZIERUNG ÜBER HYDROLYSE DER NEBENPRODUKTE MITTELS IONENCHROMATOGRAPHIE.....	80
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	85
	LITERATURVERZEICHNIS.....	87
	ANHANG.....	96
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	96
	PLANUNG UND DURCHFÜHRUNG VON ENTLADUNGSEXPERIMENTEN.....	98
	ERGEBNISSE DER MULTIVARIATEN PLS-AUSWERTUNG VON ENTLADUNGS- EXPERIMENTEN FÜR NEBENPRODUKTE GERINGER KONZENTRATION.....	99
	GERÄTE.....	101
	GASE UND REAGENZIEN.....	102
	DANKSAGUNG.....	103
	LEBENS LAUF.....	104

1 Einleitung und Umfeld der Arbeit

Seit mehr als 20 Jahren wird Schwefelhexafluorid (SF_6) in zunehmenden Maße als Isolier- und Löschmedium in Hochspannungsanlagen eingesetzt. Die Ausnutzung der gegenüber Luft um einen Faktor von mehr als zwei höheren Durchschlagsfeldstärke erlaubt den volumenreduzierten Aufbau von Hochspannungsanlagen, womit der Platzbedarf gegenüber Freiluftanlagen erheblich verringert werden kann [1], [2]. Die hervorragenden Lichtbogenlöscheinheiten gestatten insbesondere den Aufbau von Leistungsschaltern mit hohen Kurzschlußströmen [3].

Trotz der hohen chemischen Inertheit des SF_6 -Gases werden solche Moleküle durch verschiedene elektrische Entladungen wie Teilentladungen, Funken oder Lichtbögen zersetzt. Die bei elektrischen Entladungen infolge verschiedener Mechanismen ionisierten oder dissoziierten Moleküle rekombinieren weitgehend wieder zu SF_6 . Im übrigen ist die Fragmentierung von SF_6 eine wichtige Voraussetzung zum Löschen von Funken- und Bogenentladungen. Ein von den jeweiligen elektrischen Bedingungen abhängiger Anteil der Fragmente oder durch Elektronenanlagerung gebildete Ionen sind an zum Teil mehrstufigen Reaktionen beteiligt, wobei die Zwischen- und Endprodukte im nachfolgenden als SF_6 -Nebenprodukte bezeichnet werden. Dabei ist zwischen Primärreaktionen, die innerhalb von Sekunden ablaufen, und länger währenden Sekundärreaktionen zu unterscheiden. Die dabei entstehenden Nebenprodukte oder die durch Reaktion mit anderen Stoffen (z.B. Luft, Wasser, Elektrodenmaterialien) gebildeten Sekundärprodukte interessieren hinsichtlich ihrer korrosiven, toxischen und elektrischen Eigenschaften. Die wichtigsten, in höheren Konzentrationen vorkommenden Nebenprodukte in SF_6 sind folgende Gase: SOF_2 , SOF_4 , SO_2F_2 , SF_4 , S_2F_{10} , HF und SO_2 [4]. Da bestimmte Verbindungen zum Nachweis der sie verursachenden elektrischen Entladungen herangezogen werden können, ist eine qualitative und weitergehende quantitative Bestimmung der Nebenprodukte sinnvoll. Zu den Auswirkungen von elektrischen Entladungen auf SF_6 und verschiedene Elektrodenmaterialien wurden am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS) zahlreiche exemplarische Untersuchungen durchgeführt, die den Kern eines größeren Projektes (siehe Abb. 1) bilden.

Für die Gasanalytik ist die in dieser Arbeit eingesetzte Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) - Spektroskopie eine besonders geeignete analytische Methode, da hiermit gasförmige Proben schnell und zerstörungsfrei analysiert werden können. Vorteilhaft ist die simultane Bestim-

mung einer Vielzahl von verschiedenen Komponenten. Da SF_6 selbst ein infrarot-aktives Molekül mit intensiven Schwingungsbanden ist, ist die Auswahl geeigneter spektraler Bereiche, die zur quantitativen Analyse von Nebenprodukten herangezogen werden können, von besonderer Bedeutung. Spezielle Anstrengungen wurden hinsichtlich einer hohen photometrischen Genauigkeit bei der Spektrenmessung und Berechnung unternommen. Unter diesen Bedingungen werden die Grenzen der infrarotspektrometrischen Gasanalytik aufgezeigt.

Zur Optimierung der quantitativen IR-spektrometrischen Mehrkomponentenanalytik wurden unterschiedliche Strategien zur multivariaten Kalibrierung unter Berücksichtigung bestimmter spektraler Intervalle bzw. mit weitergehender Variablenauswahl herangezogen. Die Experimente zur Spurengasanalytik wurden mit verschiedenen konventionellen Gasküvetten unterschiedlicher optischer Weglänge vorgenommen, wobei auch die Lebensdauern von reaktiven Nebenprodukten in solchen Küvetten untersucht worden sind. Weitere Entwicklungen betreffen die Miniaturisierung von Analysengeräten, wobei *in-situ* Messungen direkt vor Ort oder *off-line* Untersuchungen mit minimaler Gasprobenentnahme unter Verwendung von neuartiger IR-Faseroptik ermöglicht werden. Eine weitere, auf ihr Potential hin untersuchte Messtechnik ist die Kryomesstechnik, die erhebliche Vorteile bei der Bestimmung von reaktiven oder instabilen Komponenten hat. Die eingesetzte Kryomesstechnik wurde bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs betrieben, wobei analog zur Matrixisolationsspektroskopie das SF_6 als Matrixgas genutzt wird.

Zur Gesamtbilanzierung aller Nebenprodukte wurde innerhalb dieser Arbeit als zweite analytische Methode die Ionenchromatografie (IC) verwendet. Nach einem Hydrolyseprozess wurden die Nebenprodukte der IC zugeführt und deren Ergebnisse mit denen von parallel durchgeführten IR-Messungen verglichen.

Um die Betriebszeit von Hochspannungsgeräten und -anlagen über die ursprünglich projektierte Lebensdauer hinaus zu verlängern, kann die routinemäßig betriebene Gasanalytik mittels FTIR-Spektroskopie einen wesentlichen Beitrag leisten. Die Qualitätssicherung des eingesetzten SF_6 -Isoliergases sowie eine vorzeitige Erkennung von Fehlern in gasisolierten Schaltanlagen sind hiermit möglich. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse liefern weiterhin die Grundlage für die Entwicklung von einfachen Analysensystemen, die z.B. auf schmalbandigen Interferenzfiltern oder dem Einsatz von IR-Diodenlasern (z.B. Quantenkaskadenlasern) basieren. Diese können als gasanalytische IR-Sensoren für bestimmte Nebenprodukte, z.B. für eine Leitkomponente wie SOF_4 , eingesetzt werden.

Daneben sind diese Ergebnisse, die mit FT-IR-spektrometrischen Methoden erhalten wurden, für die Entwicklung von anderen Analysenmethoden von besonderer Bedeutung. Ein Überblick über die verschiedenen Teilprojekte, die während dieser Arbeit im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie durchgeführt wurden, mit ihren jeweiligen Querbezügen, wird in Abb. 1 gegeben. Die Ergebnisse hinsichtlich der Zusammensetzung von beanspruchtem SF₆ wurden zur Entwicklung von Geräten zur automatisierten Überwachung

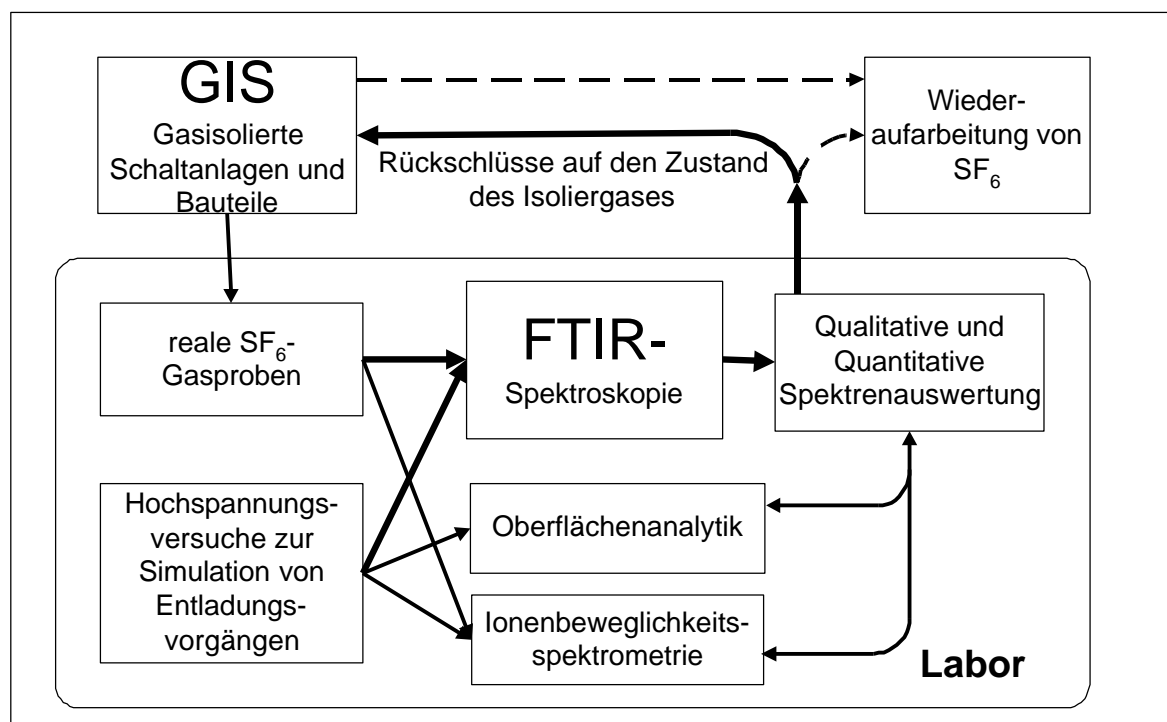


Abb. 1: Übersicht zu den im ISAS angesiedelten einzelnen Teilprojekten zur Qualitätsüberwachung von SF₆ in gasisolierten Schaltanlagen und ihre Querbezüge. Die hier entwickelten analytischen Methoden sind auch für die Wiederaufbereitung von in Hochspannungsanlagen gebrauchtem SF₆ von Bedeutung.

von Schaltanlagen auf der Basis von Ionenbeweglichkeitspektrometern verwendet [5]. Die Ergebnisse der Oberflächenanalytik von Werkstoffen, die als Elektrodenmaterialien eingesetzt werden können, lassen sich interessanterweise auch mit denen der IR-spektrometrischen Gasanalytik verknüpfen [6]. Hiermit läßt sich zeigen, daß die IR-spektrometrische Gasanalytik für den Bereich Materialwissenschaften und die Entwicklung von Analysenmesstechnik eine beachtliche Bedeutung besitzt.

2 Verwendung von SF₆ in elektrischen Schaltanlagen

2.1 Allgemeine Verwendung und Einsatzgebiete von SF₆

SF₆ ist bei Raumtemperatur ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das nicht brennbar und ungiftig ist. Die technische Darstellung erfolgt durch Verbrennen von Schwefel mit Fluor. In den letzten Jahren sind nach Angaben der Hersteller 6000-8000 Tonnen SF₆ pro Jahr weltweit produziert worden [7]. Über 80% des produzierten SF₆ wird für elektrotechnische Anwendungen eingesetzt.

Unter Normalbedingungen ist SF₆ weitgehend chemisch inert. Es zersetzt sich erst oberhalb 497°C. Durch die bipyramidale Anordnung der Fluor-Atome ist das kovalent abgesättigte Schwefel-Zentralatom gegen einen direkten nukleophilen Angriff, der eine weitgehende elektronische Umverteilung erfordern würde, geschützt. Reaktionen von SF₆ können meist nur unter extremen Bedingungen, z.B. bei hohen Temperaturen, in elektrischen Entladungen, im Lichtbogen, durch Pyrolyse u.a. erzwungen werden [8].

SF₆ wird unter entsprechenden Bedingungen für Ätzverfahren verwendet, um Mikrostrukturen in kristallines Silicium einzubringen. Dies geschieht durch Fluorradikale, die aus Gemischen wie z.B. SF₆/O₂ oder CF₄/O₂ in einem Lichtbogen erzeugt werden [9]. Weitere Anwendungen von SF₆ sind die Verwendung als Schutzgas für Magnesiumschmelzen und als Fluorlieferant für chemische HF-Laser [8]; weiterhin wurde SF₆ zur Schallisolierung und Wärmedämmung in Fenstern eingesetzt. Aufgrund seiner hohen Dichte und Inertheit ist SF₆ auch als Trägergas für die gaschromatografische Trennung von Gasgemischen unter Verwendung von Gasdichtedektoren vorgeschlagen worden [10]. In der Atmosphäre ist das Gas aufgrund einer extrem starken Absorptionsbande mittels IR-Spektroskopie selbst in Spuren detektierbar, so daß es als Tracergas für die Messung von Ausbreitungsvorgängen in der Atmosphäre eingesetzt wurde [11].

Beim Einsatz in gasisolierten metallgekapselten Schaltanlagen ist zu beachten, daß bei Temperaturen bis ca. 430°C die dort verwendeten Werkstoffe wie Metalle, Keramiken, Gießharze und Gummi gegenüber SF₆ völlig beständig sind. Die aus den physikalischen und chemischen Charakteristiken von SF₆ resultierenden und für elektrotechnische Anwendungen wichtigen Eigenschaften, wie eine hohe elektrische Durchschlagfestigkeit und gute Lichtbogenlöschfähigkeit, ermöglichen die raumsparende Bauweise solcher Anlagen. Die hohe Durchschlagfestigkeit beruht auf der Fähigkeit von SF₆, thermische Elektronen durch seinen

extrem hohen Einfangquerschnitt anzulagern. Damit werden diese Elektronen als Ladungsträger über einen großen Feldstärkebereich dem Durchschlagsmechanismus entzogen. Bei einer kritischen Feldstärke von $89 \text{ kV} \cdot \text{bar/cm}$ für SF_6 (vergleichsweise für Luft $23 \text{ kV} \cdot \text{bar/cm}$) übersteigt die Anzahl der Elektronen mit ausreichend hohem Energiegehalt das Anlagerungsvermögen der SF_6 -Moleküle, die Lawinenbildung wird nicht mehr behindert und damit im annähernd homogenen Feld der Durchschlag eingeleitet. Die Durchschlagsspannung im annähernd homogenen Feld erreicht bei Atmosphärendruck in SF_6 etwa den dreifachen Wert gegenüber Luft. Bei Drücken über 300 kPa isoliert SF_6 sogar besser als Transformatorenöl.

Obwohl SF_6 damit ein deutlich besseres Isoliervermögen als Luft aufweist, ist die SF_6 -Isolation trotzdem im Bereich der kritischen Feldstärke empfindlich gegenüber Störstellen, die durch Elektrodenrauhigkeit und Partikel bedingt sind und zu starken Feldinhomogenitäten führen. Geringe Luftbeimengungen haben nur einen unwesentlichen Einfluß auf die elektrische Festigkeit. Ein Anteil von $10 \text{ Vol.}\%$ trockener Luft in SF_6 reduziert die Durchschlagssfestigkeit nur um ca. 3% .

Die elektrischen Eigenschaften von SF_6 werden im folgenden Abschnitt näher beschrieben. Die gute Lichtbogenlöschfähigkeit beruht auf der dem Lichtbogenplasma durch Dissoziation der SF_6 -Moleküle bereits bei 1000°C bis 3000°C entzogenen Energie. Ab Temperaturen von etwa 1000°C beginnt die thermische Dissoziation von SF_6 in seine Bestandteile. Bis etwa 3000°C sind die SF_6 -Moleküle dann nahezu vollständig in Schwefel- und Fluoratome zerlegt. Die dabei aufgenommene Wärmemenge wird dem Lichtbogen entzogen. Zur Abkühlung des Lichtbogens trägt die Wärmeleitfähigkeit der Plasmakomponenten ebenfalls bei. Durch Diffusion von der heißen inneren in die kühlere äußere Lichtbogenzone rekombinieren die atomaren Bestandteile wieder zu SF_6 und setzen die vorher aufgenommene Dissoziationsenergie frei. Während dieses Vorganges entstehen bei Anwesenheit von H_2O und O_2 verschiedene Nebenprodukte, die sowohl die verwendeten Materialien angreifen, als auch eine Gefährdung des Wartungspersonals mit sich bringen können.

2.2 Gas-isolierte Hochspannungsanlagen

In SF_6 -Technik werden verschiedene Bauteile, wie z.B. Schaltanlagen oder Leistungsschalter [12], für die Verteilernetze der Energieversorger hergestellt. Aufgrund ihrer Kapselfüllung sind SF_6 -isolierte Schaltanlagen unempfindlich gegenüber Umwelteinflüssen wie Salznebeln in Küstennähe, industriellen Gasen und Dämpfen, sowie Niederschlägen, Sandstürmen und ähnlichem. Der Platzbedarf einer SF_6 -isolierten 420-kV -Schaltanlage beträgt im Verhält-

nis zu einer Freiluftanlage 1:30. Dieser Aspekt ist besonders für Ballungszentren von Bedeutung, wo die Verfügbarkeit und der Preis für Bauland eine große Rolle spielen. An vielen Orten wird der Bau von Freiluft-Schaltanlagen aus Gründen des Landschaftsschutzes erschwert. Kleine Gebäude mit kompakten, SF₆-isolierten Schaltanlagen lassen sich dagegen architektonisch unproblematisch in die Landschaft integrieren. Eine neuere Entwicklung im Bereich der elektrischen Anlagen sind gas-isolierte Hochspannungsleitungen [13]. Sie besitzen den Vorteil, daß sie gegenüber Hochspannungsüberlandleitungen ungefähr zwischen 15 und 30 mal kostengünstiger sind, drastisch weniger Fläche in der Trassenführung verbrauchen und somit die Natur weniger belasten.

Die Materialien für SF₆-isolierte Schaltanlagen sind in den letzten 30 Jahren von den Herstellern ständig verbessert worden, so daß sie heute einen sehr guten Entwicklungsstand erreicht haben. Hingegen kann die automatisierte Überwachung mit einer Störungsvorwarnung und die Zustandsabfrage von wichtigen Betriebskriterien einer Anlage weiter verbessert werden, wobei als Ziel die „Wartung nach Zustand“ und nicht die „Wartung nach Kalender“ gesehen werden kann [14].

2.3 Entladungen im Isoliergas Schwefelhexafluorid

Beim Einsatz in Hochspannungsanlagen kann SF₆ verschiedenen Beanspruchungen ausgesetzt sein. Als bedeutendste Arten sind thermische Beanspruchungen zu nennen, wie sie zum Beispiel in der Umgebung von Kontaktstellen mit unzulässig hohem Übergangswiderstand auftreten können. Weiterhin sind die im folgenden betrachteten elektrischen Beanspruchungen durch die verschiedenen Entladungstypen im Gasvolumen zu nennen.

Die hier relevanten Entladungen lassen sich nach der pro Entladung umgesetzten Energie in drei Gruppen einteilen: Die sehr energiearmen Teilentladungen, die stärkeren Funkenentladungen und die sehr energiereichen Lichtbögen, wie sie zum Beispiel bei Kurzschlußabschaltungen auftreten.

2.3.1 Teilentladungen (Corona)

Teilentladungen (TE) sind lokale Entladungsvorgänge in einem Dielektrikum, die nicht zum vollständigen Zusammenbruch des Isolationsvermögens des Dielektrikums führen [15]. Sie werden gruppiert in innere Teilentladungen (im Inneren eines festen oder flüssigen Dielektrikums) und äußere Teilentladungen (in einem gasförmigen Dielektrikum). Im folgenden werden ausschließlich äußere Teilentladungen in dem gasförmigen Dielektrikum SF₆ be-

trachtet. Diese können an Spitzen oder Graten der den Gasraum begrenzenden Elektroden entstehen. Geometrische Spitzen in einer Anordnung mit einem elektrischen Feld führen zu lokalen Verstärkungen des elektrischen Feldes. Die maximale Feldstärke tritt dabei an der Spitze auf. Aufgrund der erheblichen Feldstärkeerhöhung kann es in der Umgebung der Spitze zu einer Überschreitung der kritischen Feldstärke für das Isoliergas kommen. Diese kritische Feldstärke ist dadurch charakterisiert, daß dort befindliche freie Elektronen so stark beschleunigt werden, daß bei Kollisionen mit Gasmolekülen im Mittel mehr neue Elektronen freigesetzt als durch Elektronenanlagerung dem Prozeß entzogen werden. Bei Teilentladungen sind drei Reaktionszonen von Bedeutung: die Elektronenanlagerungszone in unmittelbarer Nähe der Elektrode, die Entladungszone und der umgebende Gasraum.

Im Gegensatz zu den Bedingungen im Lichtbogen treten bei Teilentladungen weniger stabile Verbindungen wie SF_5 , SF_4 und SF_3 auf. Deshalb findet man hier höhere Konzentrationen von SO_2F_2 und SOF_4 als bei Entladungen über einen Lichtbogen. Bei Anwesenheit von O_2 und H_2O werden dann weitere Nebenprodukte gebildet. Die grundlegenden Reaktionen, die zur Bildung von Oxyfluoriden führen, sind in Tab. 1 zusammengefaßt [16]. Eine weitere, bei Teilentladungen entstehende Verbindung, ist S_2F_{10} , das aus zwei SF_5 -Radikalen gebildet werden kann.

Tab. 1: Vorgeschlagene Reaktionsschemata zur Bildung von Oxyfluoriden bei Teilentladungen [16].

Elektronenanlagerung	nahe der Entladung	Im umgebenden Gasraum
$\text{e} + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5 + \text{F} + \text{e}$	$\text{SF}_5 + \text{OH} \rightarrow \underline{\text{SOF}}_4 + \text{HF}$	$\text{SF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SOF}_2 + 2\text{HF}$
$\text{e} + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_4 + 2\text{F} + \text{e}$	$\text{SF}_4 + \text{O} \rightarrow \text{SOF}_2 + 2\text{F}$	$\text{SF}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{F}_2 + 2\text{F}$
	$\text{SF}_4 + \text{O} \rightarrow \underline{\text{SOF}}_4$	
$\text{e} + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_3 + 3\text{F} + \text{e}$	$\text{SF}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{SOF}_2 + \text{HF} + \text{F}$	$\text{SOF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{HF}$
$\text{e} + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_2 + 4\text{F} + \text{e}$	$\text{SF}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{F}_2$	$\text{SOF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2\text{F}_2 + 2\text{HF}$
$\text{e} + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5^+ + \text{F} + 2\text{e}$	$\text{SF}_5 + \text{O} \rightarrow \underline{\text{SOF}}_4 + \text{F}$	
$\text{e} + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5^- + \text{F}$	$\text{SF}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{F}_2 + \text{F}$	
$\text{e} + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_6^* + \text{e}$	$\text{SF}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{SOF}_2 + \text{HF}$	
$\text{e} + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5 + \text{F}^-$	$\text{SF}_6^* + \text{O} \rightarrow \underline{\text{SOF}}_4 + \text{F}_2$	

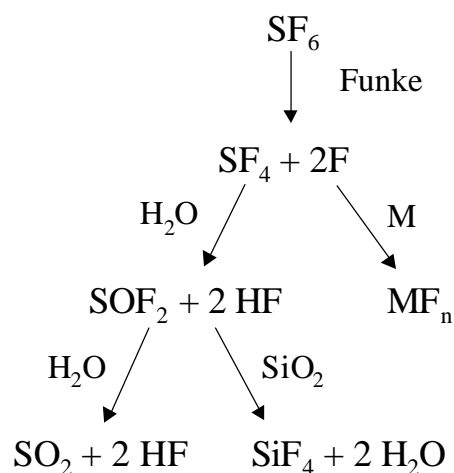
2.3.2 Funkenentladung

Funkenentladungen (kurz Funken) sind Entladungen, in deren Verlauf es zu einem vollständigen Durchschlag des Dielektrikums zwischen zwei Elektroden unterschiedlichen Potentials kommt. Dieser Durchschlag entspricht der Bildung eines hochleitfähigen Kanals zwischen den Elektroden, durch den ein Strom in der Größenordnung einiger Kiloampere fließen kann, was Funken- von Teilentladungen unterscheidet. Gegenüber Lichtbögen haben Funkenentladungen eine kürzere Entladungsdauer t_E (in der Größenordnung einiger weniger Mikroskunden). In Schaltanlagen treten Funkenentladungen beim Trennen leerlaufender oder schwachbelasteter Leitungen auf [17]. Bei diesem betrieblichen Vorgang kommt es im Laufe der Kontaktöffnung zu etlichen Entladungen zwischen den zuvor verbundenen Abschnitten des Versorgungsnetzes. Aufgrund des betrieblichen Auftretens von Funkenentladungen in Schaltanlagen kommt ihrer Nachbildung im Labor neben der Simulation von Teilentladungen eine hohe Bedeutung zu.

In dem vom Funken gebildeten Entladungskanal zerfällt bei Temperaturen von einigen tausend Kelvin [18] ein großer Anteil der SF_6 -Moleküle in Elektronen und positive Ionen oder neutrale Dissoziationsprodukte [19], wodurch dem Funken Energie entzogen wird. Durch diesen technisch erwünschten Prozeß wird das Gas in einem Funken sehr effektiv gekühlt.

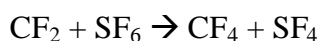
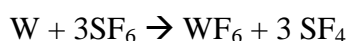
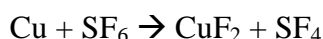
Die Menge des zersetzten Gases ist bei allen Entladungen der dabei umgesetzten Energie proportional. Im Zusammenhang mit der primären Zersetzung von SF_6 und der nachfolgenden Rekombination sind Sekundärreaktionen mit verdampftem Elektrodenmaterial, mit der Kapselungswand, mit Kunststoffen oder mit Verunreinigungen möglich. Dabei können sowohl feste als auch gasförmige Nebenprodukte entstehen, z.B. Metallfluoride und Schwefeloxyfluoride (siehe Abb. 2).

Abb. 2: Mechanismen zur Bildung von Nebenprodukten durch Funken [20].



2.3.3 Bogenentladung

In Schaltanlagen treten Bogenentladungen beim Trennen belasteter Leitungen als Ergebnis einer Isolationsunterbrechung oder eines Schalterfehlers auf. Im ersten Fall führt der hohe Strom im Lichtbogen zur erheblichen Abnutzung der Kontaktflächen und des Isolationsmaterials. Der Hauptgrund für die Bildung von SF₆-Nebenprodukten sind die Reaktionen von Fragmenten des thermisch zersetzten SF₆ mit den freigesetzten Metallen der Kontaktflächen und Spurengasen wie O₂ und H₂O. Einige dieser Reaktionen sind in den folgenden drei Gleichungen aufgeführt:



Die ersten beiden Reaktionen stehen im Zusammenhang mit freigesetztem Elektrodenmaterial, welches normalerweise aus einer Kupfer-Wolfram-Mischung besteht. Die letzte Reaktion ist auf die Verwendung von perfluoriertem Polyethylen (PTFE, Teflon®) in den Schaltanlagen zurückzuführen. Im Fehlerfall kann ein Lichtbogen zwischen Metallen wie z.B. Aluminium, Kupfer oder Stahl brennen, die nicht als Elektrodenmaterialien vorgesehen sind. Der Summengehalt der durch den Lichtbogen freigesetzten Materialien und der entsprechenden gebildeten Nebenprodukte kann den Bereich von einigen Volumenprozenten erreichen [21].

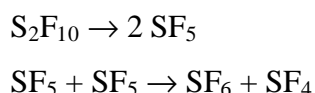
2.4 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Schwefelhexafluorid und einigen seiner Nebenprodukte

Im folgenden Abschnitt wird für SF₆ und einige bedeutende Nebenprodukte das chemische Verhalten beschrieben, sowie auf deren fachgerechte Entsorgung im Labormaßstab eingegangen.

Schwefelhexafluorid (SF₆) ist unter Normalbedingungen ein farb- und geruchloses inertes Gas. Es reagiert bei Raumtemperatur nicht mit Wasser, Säuren oder Basen. Der Sublimationspunkt wird mit – 63,8°C bei 1013 hPa angegeben (Solvay-Safety Data Sheet vom 23.04.1997). SF₆ kann in einer industriellen Verbrennungsanlage bei Temperaturen ab 1100°C thermisch zerstört werden. In diesem Prozess wird SF₆ mit seinen Bestandteilen Schwefel und Fluor in natürlich vorkommende Materialien wie CaSO₄ und CaF₂ umgewan-

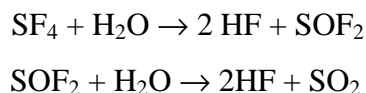
delt [7]. Da SF₆ nicht toxisch ist, gilt eine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von 0,1 Vol-%, was dem Standardwert für alle nicht-toxischen Gase entspricht, die normalerweise nicht in der Atmosphäre vorkommen. Bedingt durch die hohe Dichte von SF₆ gegenüber anderen Gasen kann es in den entsprechenden Druckgasbehältern zu einer Entmischung von Beimengungen und der Hauptkomponente kommen. Eigene Messungen konnten das für die Entnahme von SF₆ der Reinheit 99,9% aus Druckgasbehältern belegen, mit Anreicherung speziell des CF₄ nach einer längeren Standzeit der Behälter.

Dischwefeldecafluorid (S₂F₁₀) ist unter Normalbedingungen eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, deren Geruch dem der Schwefelchloride oder des SO₂ ähnlich ist. Von den aufgeführten Nebenprodukten wird S₂F₁₀ als das Gas mit dem höchsten Gefährdungspotential für den Menschen (MAK-Wert: 0,025 ppmv) angesehen. Der Siedepunkt liegt bei 26,7°C, und der Schmelzpunkt wird mit -52,7 bis -54,2°C angegeben. Das chemische Verhalten wird durch die Zersetzung in SF₅-Radikale sowie die Disproportionierung in SF₄ und SF₆ bestimmt. Die Thermolyse erfolgt in einem zwei-stufigen Reaktionsschema



Wird S₂F₁₀ in Quarz- oder Glasgefäße eingefüllt, so können Verbindungen wie SiF₄ und SOF₂ entstehen, die auf eine Umsetzung des SF₄ mit dem Gefäßmaterial zurückgeführt werden können. S₂F₁₀ reagiert nicht mit H₂O und löst sich nicht in diesem. Es wird auch nicht durch wässrige Lösungen im sauren und alkalischen Bereich hydrolysiert, eine Hydrolyse der Substanz erfolgt jedoch in 10 %iger KOH-Lösung in Methanol [8, 22].

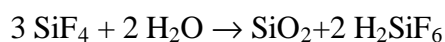
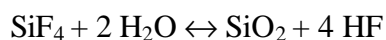
Schwefeltetrafluorid (SF₄) ist ein farbloses, toxisches und korrosives Gas. Unter Normalbedingungen ist es ein äußerst reaktives, an feuchter Luft rauchendes, zum Husten reizendes Gas mit charakteristischem Geruch nach SO₂. Es zersetzt sich leicht in Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren, wobei sich die Hydrolyse in zwei Schritten vollzieht:



Hier ist die 2. Stufe der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt. Natronlauge zersetzt SF₄ gemäß folgender Reaktionsgleichung [8]



Siliciumtetrafluorid (Tetrafluorsilan, SiF_4) ist ein farbloses, stechend riechendes und giftiges Gas. Es sublimiert bei -90°C . Es greift trockenes Glas nicht an; mit Wasser erfolgt jedoch eine Hydrolyse zu SiO_2 oder Fluorkieselsäure:



Thionylfluorid (SOF_2) ist ein farbloses, charakteristisch riechendes Gas. Es ist das thermisch beständigste Thionylhalogenid. Im Glasgefäß ist trockenes SOF_2 bis 400°C beständig. Höhere Temperaturen führen zur Reaktion mit dem SiO_2 des Glases. Bei Raumtemperatur wird SOF_2 durch Wasser langsam, aber vollständig zu SO_2 und HF hydrolysiert. Es kann bei 0°C durch Wasser geleitet werden, ohne daß eine merkliche Hydrolyse eintritt. In Natronlauge kann SOF_2 nach folgender Reaktion vollständig umgesetzt werden:



Sulfurylfluorid (SO_2F_2) ist ein farb- und geruchloses, nicht brennbares Gas. Es ist nicht korrosiv, aber toxisch und wird gelegentlich als Insektizid eingesetzt [23]. SO_2F_2 ist thermisch sehr stabil und reagiert mit Glas erst ab einer Temperatur von 600°C . Es reagiert bis 150°C ebenfalls nicht in einem geschlossenen Gefäß mit Wasser. SO_2F_2 wird in wässrigen Lösungen von starken Basen, z.B. NaOH und KOH, langsam absorbiert und hydrolysiert. Dagegen erfolgt die Hydrolyse in 10 %iger KOH-Lösung in Methanol wesentlich schneller [24]. Diese Reaktion läuft nach folgender Gleichung ab:



Thionyltetrafluorid (SOF_4) ist bei Raumtemperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas. Es wird von H_2O und von wässriger NaOH- oder KOH-Lösung schnell zu SO_2F_2 und HF hydrolysiert; das entstandene SO_2F_2 wird dann langsam weiter umgesetzt (siehe SO_2F_2) [24].

Fluorwasserstoff (HF) ist bei Raumtemperatur eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Der Geruch ist äußerst stechend und die Dämpfe wirken eingeatmet stark giftig. In Wasser löst sich HF in jedem Verhältnis unter heftiger Wärmeentwicklung. Die physikalischen Eigenschaften von reinem HF sind denen von Wasser ähnlich. Es besitzt eine geringe Leitfähigkeit, eine hohe Dielektrizitätskonstante und zeigt Wasserstoffbrückenbindungen. HF ist eine mittelstarke Säure und reagiert heftig mit Alkalimetallen und ebenso mit z.B. Zn, Cd, Fe und Cr. Eine charakteristische Eigenschaft des Fluorwasserstoffes ist seine Fähigkeit, Glas anzugreifen. Diese Reaktion beruht auf der Bildung von gasförmigem SiF_4 bzw. von H_2SiF_6 .

(s. oben) aus SiO_2 , dem Hauptbestandteil des Glases. Weiterhin reagiert HF schnell mit Al_2O_3 bei Raumtemperatur zu AlF_3 [25].

Schwefeldioxid (SO_2) ist ein unbrennbares und farbloses Gas mit einem stark reizenden Geruch. Es kann in Wasser bei Raumtemperatur bis zu einem Volumenverhältnis von 40:1 gelöst werden. Als Gefäßmaterial für Arbeiten mit SO_2 kann z.B. Edelstahl, Kupfer oder Messing verwendet werden [25].

Tetrafluorkohlenstoff (CF_4) ist ein chemisch inertes Gas (Sdp. -128°C), das technisch durch Fluorierung von Kohlenstoff hergestellt wird. Es findet in der Elektroindustrie zum trockenen Ätzen von Silicium zwecks Herstellung von Mikrochips Verwendung.

Die grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der wichtigsten Nebenprodukte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Zudem wird eine Übersicht über die jeweiligen maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) gegeben.

Tab. 2: Übersicht über physikalische und chemische Eigenschaften wichtiger Nebenprodukte in SF_6 und Einstufung ihrer Toxizität MAK: max. Arbeitsplatz-Konzentration, Unterstreichungen: erkennbar durch Geruch [24, 26].

	Fp $^\circ\text{C}$	Kp $^\circ\text{C}$	ΔH_B° kJ/mol bei 298k	Chem.Stabilität an der Luft	Stabile Endpro- dukte	Toxizität MAK (ppmv)	Geruch Grenzwert (ppmv)	Geruch
SF_6	-50,5	-64	-1220	Stabil	SF_6	1000		keiner
SF_4	-121	-38	-763	Schnelle Zer- setzung	<u>HF</u> , <u>SO_2</u>	0,1		beißend sauer
S_2F_{10}	-53	30	-2012	Stabil	S_2F_{10}	0,025		
SOF_2	-110	-44	-494	Langsame Zer- setzung	<u>HF</u> , <u>SO_2</u>	0,6	1,0-5	faule Eier
SOF_4	-107	-49	-954	Schnelle Zer- setzung	SO_2F_2 , <u>HF</u>	0,5		sauer
SO_2F_2	-120	-55	-758	Stabil	SO_2F_2	5		keiner
SO_2	-72,7	-10	-297	Stabil	SO_2	2	0,3-1	beißend
HF	-83	19	-271	Stabil	HF	1,8	2,0-3	sauer
SiF_4	-96 (subl.)		-1616	Schnelle Zer- setzung	SiO_2 , HF	0,5		sauer
CF_4	-184	-128	-932	Stabil	CF_4	--		keiner

2.5 Umweltaspekte des Einsatzes von SF_6

Die Anreicherung von anthropogenen Spurengasen in der Atmosphäre kann zu zwei grundlegenden Langzeiteffekten führen. Dies sind einmal der Treibhauseffekt und zum ande-

ren der Ozonabbau in der Stratosphäre. Die Gase, die hauptsächlich für diese Effekte verantwortlich sind, lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe zählt man nichthalogenhaltige Gase, hauptsächlich CO_2 und CH_4 , die durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen sowie aus der Landwirtschaft emittiert werden. Zur zweiten Kategorie gehören insbesondere halogenhaltige Gase (Fluorchlorkohlenwasserstoffe, FCKW's), die als Aufschäum-, Lösungs- und Kühlmittel eingesetzt wurden, sowie das ebenfalls aus landwirtschaftlichen Aktivitäten stammende N_2O .

So wurden im Jahre 1990 ca. eine Million Tonnen FCKW's produziert, jedoch im Vergleich dazu nur achttausend Tonnen SF_6 hergestellt. Die gemessene Konzentration an FCKW's in der Atmosphäre betrug zu jenem Zeitpunkt ungefähr 1,6 ppbv. Vergleicht man das mit den 2,5 pptv für SF_6 , so ergibt sich ungefähr eine um den Faktor 1000 geringere atmosphärische Konzentration an SF_6 .

Der Abbaumechanismus von Ozon im Falle der FCKW's beruht auf der Bildung von freien Chlorradikalen, die durch die ultraviolette Strahlung in der Stratosphäre aus den FCKW's abgespalten werden. Ein gebildetes Chloratom kann als Katalysator die Zersetzung des Ozon bis zu 10.000 mal durchlaufen, bevor es durch andere Mechanismen eliminiert wird. Im Falle von SF_6 ist ein derartiger katalytischer Prozess sehr unwahrscheinlich, da das entstandene Fluoratom - wenn es denn überhaupt im stratosphärischen Strahlungsfenster von 185-210 nm (O_2/O_3) aus SF_6 entstünde - mit Wassermolekülen unter Bildung von HF neutralisiert würde. Der Einfluß von SF_6 auf die Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre kann somit als vernachlässigbar bezeichnet werden [7].

SF_6 zeigt im infraroten Spektralbereich mit Wellenlängen zwischen 7 und 13 μm starke Absorptionsbanden (s. a. Kapitel 3) und kann so trotz seiner geringen Konzentrationen zum Treibhauseffekt beitragen. Die Lebensdauer von SF_6 in der Atmosphäre wird mit 1000 Jahren angegeben. Unter Berücksichtigung der spektralen Eigenschaften führt dies im Vergleich zu CO_2 bei gleicher atmosphärischer Konzentration zu einem um den Faktor 22500 höheren globalen Erwärmungspotential für SF_6 [27]. Aus diesem Grund wurde SF_6 mit in das Protokoll von Kyoto für die wichtigsten, den Treibhauseffekt fördernden Gase aufgenommen.

2.6 Bereits bekannte Analysenmethoden für SF_6 und die daraus gebildeten Nebenprodukte

Zur bisherigen Untersuchung von SF_6 in isolierten Hochspannungsbauteilen wird die Gaschromatographie - zum Teil in Kopplung mit der Massenspektrometrie - mit Nachweisgren-

zen bis in den ppbv-Bereich eingesetzt, wobei Schwierigkeiten in der Erfassung von SF_4 und S_2F_{10} bestehen, da sie in der GC-Säule unter Bildung von SOF_2 hydrolysiert werden [22, 28]. Die Gaschromatographie wird einer DIN Vorschrift [29] zur Analyse von „gealtertem“ SF_6 zugrunde gelegt. Seit kurzem wird die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie als Sensor in gas-solierten Hochspannungsschaltern eingesetzt [5], [30]. Standardisierte Testverfahren wurden von der American Society for Testing and Materials (ASTM) für die Qualitätsüberwachung von SF_6 beschrieben. ASTM definiert in der Vorschrift D 2472-92 die Mindestqualitätsansprüche an SF_6 -Gas und gibt Obergrenzen für dessen Verunreinigungen an. Weiterhin werden die verschiedenen analytischen Methoden aufgeführt, mit denen die Einhaltung der Grenzwerte zu kontrollieren ist [31]. Zu den Verfahren gehören die Taupunktbestimmung des Wasserdampfes [32], die naßchemische Bestimmung des Säuregehaltes [33] und die gaschromatographische Bestimmung von Luft und CF_4 [34] in Schwefelhexafluorid. Ein naßchemisches Verfahren zur Bestimmung von SO_2 in SF_6 wurde von Segundo et al. [35] beschrieben.

Routineanwendungen der IR-Spektroskopie für die Analytik von SF_6 und seinen Nebenprodukten sind bislang in der Literatur nur spärlich vertreten. Erste Untersuchungen zum Einsatz der IR-Spektroskopie für die Bestimmung von Spurengasen in SF_6 , die durch elektrische Lichtbögen erzeugt wurden, hatten Becher und Massonne bereits 1970 beschrieben [36]. Die IR-spektroskopische Analyse von Nebenprodukten nach elektrischen Teilentladungen in SF_6 wurde von Morrison und Robins mit einer Langwegküvette von 20 m optischer Weglänge in einem stark eingeschränkten Spektralbereich von $480\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ betrieben [37]. Bei Verwendung derartiger optischer Weglängen sind andere Spektralbereiche aufgrund der starken SF_6 -Absorptionsbanden nicht nutzbar (s. a. Abschn. 3.4, Abbildung 17). Vereinzelt wurden neben FTIR-Spektrometern im Rahmen einer Mehrkomponentenanalytik, siehe z.B. ([38], [39]), auch verschiedene Diodenlasermesssysteme speziell für die Bestimmung von HF eingesetzt [40]. Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie mit durchstimmbaren Diodenlasern wurde für Schwefeloxyfluoride unter Verwendung einer optischen Weglänge von 100 m eine Nachweisgrenze von 0.04 ppbv für z.B. SO_2F_2 erreicht [41]. Die verschiedenen optischen Methoden unterscheiden sich sehr bezüglich Nachweisgrenzen und Querempfindlichkeiten, sowie experimentellem und apparativem Aufwand.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Grundlagen der Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist eine molekül-spektroskopische physikalische Methode, deren Grundlage die Anregung von Molekülschwingungen mittels IR-Strahlung im Spektralbereich mit Wellenlängen von 780 nm bis 1000 μm ist. Für eine ausführliche Darstellung der theoretischen und apparativen Grundlagen der IR-Spektroskopie sei auf einschlägige Literatur verwiesen [42], [43], [44]. Da in der vorliegenden Arbeit vorwiegend Messungen in der Gasphase durchgeführt wurden, sollen jedoch bestimmte Aspekte der IR-Spektroskopie anhand der Spektren von relevanten Gasen eingehender vorgestellt werden.

Zur Charakterisierung der elektromagnetischen Strahlung wird in der IR-Spektroskopie überwiegend die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ verwendet; ihre Einheit ist cm^{-1} und gibt die Anzahl der elektromagnetischen Wellen pro cm an (für die Umrechnung von Wellenlängen λ [μm] in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] gilt: $\tilde{\nu} = 10000 / \lambda$). Der Spektralbereich des Infraroten wird in den fernem, mittleren und nahen IR-Spektralbereich unterteilt (FIR, MIR und NIR), wobei das ferne Infrarot für die Routineanalytik keine Bedeutung besitzt. Speziell im mittleren Infrarot werden Fundamental- und Kombinationsschwingungen von Molekülen angeregt, deren Banden sowohl zur Substanzidentifizierung als auch zur Quantifizierung nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz genutzt werden können.

Im folgenden werden allgemeine photometrische Begriffe erläutert. Im Jahr 1760 fand *Lambert* heraus, daß die Intensität der Strahlung beim Durchgang durch ein homogenes absorbierendes Medium mit zunehmender Schichtdicke exponentiell abnimmt. *Beer* erkannte 1852 zudem, daß die Strahlungsintensität ebenfalls exponentiell mit steigender Konzentration des absorbierenden Mediums abgeschwächt wird. Aus diesen Erkenntnissen wurde das *Lambert-Beer'sche* Gesetz in der Exponentialform formuliert:

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon' \cdot c \cdot d}$$

mit I – Strahlungsintensität nach Probendurchgang
 I_0 – Intensität der auf die Probe fallenden Strahlung
 ϵ' – Extinktionskoeffizient zur Basis e
 c – Konzentration
 d – Schichtdicke

Als Transmission wird der Quotient $T = I/I_0$ bezeichnet. Um eine der Konzentration proportionale lineare Größe zu erhalten, wurde die Extinktion¹ A eingeführt. Üblicherweise wird zu deren Berechnung der dekadische Logarithmus verwendet:

$$A = -\lg(T) = e \cdot c \cdot d$$

wobei der dekadische Extinktionskoeffizient sich darstellt als $\epsilon = \epsilon' \cdot \lg(e)$ (mit $\lg(e) = 0,434$). Der wellenzahlabhängige Extinktionsskoeffizient ϵ ist naturgemäß bei Gasen auch von Temperatur und Druck abhängig.

Führt man IR-spektrometrische Messungen von Substanzen in der Gasphase durch, so findet man den Absorptionsschwingungsbanden der Moleküle zusätzlich eine Rotationsstruktur aufgeprägt, die durch gleichzeitig zum Schwingungsübergang stattfindende Rotationsübergänge bedingt ist [44]. Im folgenden werden einige exemplarische Gasspektren gezeigt, die für diese Arbeit von Bedeutung sind. Die einfachsten Rotationsschwingungsspektren liegen für zwei-atomige heteronukleare Moleküle vor. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde das zu dieser Gruppe gehörende HF gefunden und quantifiziert. Dieses Molekül besitzt die höchstfrequente IR-spektroskopisch erfassbare Fundamentalschwingung bei $3961,4 \text{ cm}^{-1}$ und begrenzt damit den mittleren IR-Spektralbereich zum NIR hin. In Abbildung 3 ist ein Extinktionspektrum dieser Substanz gezeigt.

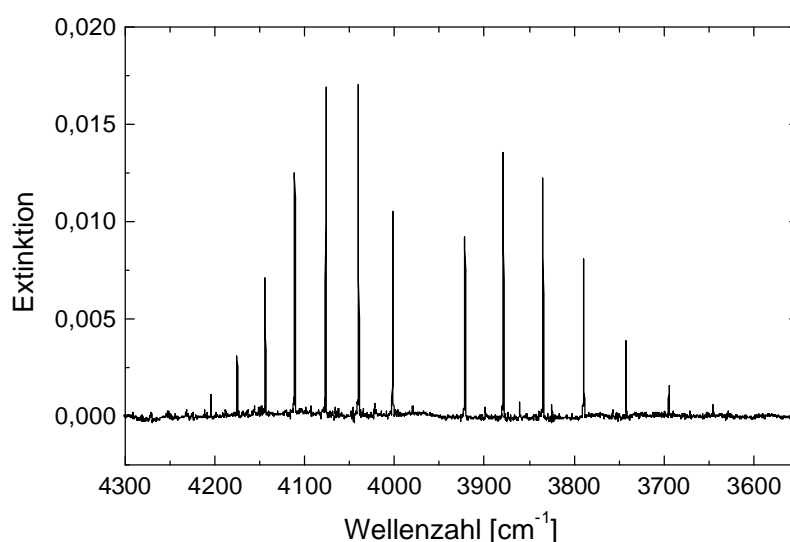


Abb. 3: Spektrum einer HF-Gasprobe mit einem Partialdruck von 0,082 hPa in 860 hPa SF₆, Aufnahmebedingungen: 10 cm Transmissionszelle, spektrale Auflösung $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

¹ Zur Extinktion: Im englischen Sprachgebrauch ist nach IUPAC der Begriff der „Absorbance“ eingeführt, wofür als deutsche Übersetzung die Bezeichnung „Absorbanz“ vorgeschlagen wurde. Jedoch wird weiterhin in aktuellen DIN Vorschriften (siehe DIN 51401-1 [98]) der Begriff der „Extinktion“ verwendet.

Dieses Spektrum mit nahezu äquidistanten Rotationslinien ist bezüglich der zugrundeliegenden Rotations-Schwingungsübergänge durch entsprechende quantenmechanische Auswahlregeln für die den Rotationsenergien zugeordneten Quantenzahlen zu erklären. Die zugehörige Fundamentalschwingungsfrequenz liegt in der Lücke zwischen den jeweiligen Linienserien, die P- und R-Zweig genannt werden, wobei der letztere die höherfrequenten Linien bezeichnet. Die Abweichungen von der Gleichabständigkeit der Linien wird hauptsächlich durch die Unterschiede in den Rotationskonstanten des Grundzustandes und des schwingungsangeregten Zustandes hervorgerufen.

Unter Atmosphärendruckbedingungen sind die Rotationsschwingungslinien des HF-Moleküls mit durch Druckverbreiterung verursachten Halbwertsbreiten von $0,05$ bis $0,25\text{ cm}^{-1}$ bei 23°C bei Vorliegen von *Lorentz*-Linienprofilen sehr schmal [45], [46]. Ohne Druckverbreiterung, d.h. wenn der Gesamtdruck des Meßgases nur bei einigen hPa liegt, sind die Rotationsschwingungslinienmaxima der Gase noch intensiver durch die dann vorliegenden, noch weitaus schmalere Gaußprofile aufgrund der *Maxwell'schen* Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle [47].

In dem in Abbildung 3 gezeigten Spektralbereich liegen auch Rotationsschwingungslinien des H_2O , das modelmäßig als asymmetrisches Kreiselmolekül einzuordnen ist, was quantenmechanisch zu komplexeren Auswahlregeln führt als beim linearen Rotator. Man findet für diesen Molekültyp daher eine unregelmäßige Rotationslinienverteilung.

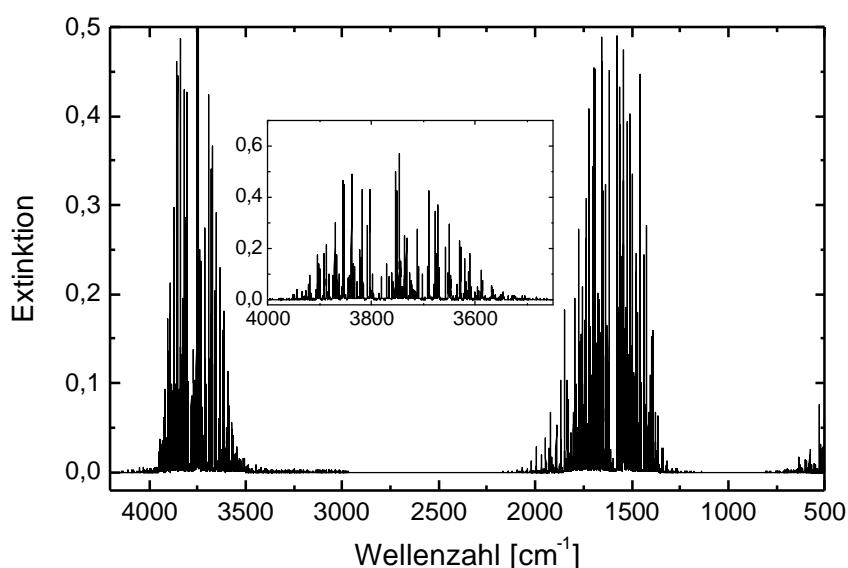


Abb. 4: H_2O -Spektrum mit einem Partialdruck von 10 hPa in Stickstoff (Gesamtdruck 1000 hPa), spektrale Auflösung $0,125\text{ cm}^{-1}$, optische Weglänge 10 cm [48].

In dem in Abbildung 4 gezeigten Spektralbereich befinden sich zwischen $4000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ die intensivsten Linien der antisymmetrischen und symmetrischen OH-Streckschwingung des H_2O -Moleküls, die für eine quantitative Feuchtebestimmung herangezogen werden können. Hierbei ist zu beachten, daß das polare Molekül in Küvetten dynamisch gemessen werden muss, um Veränderung in der Gasphasenkonzentration durch Adsorptionseffekte an den Wänden zu reduzieren. Die dazugehörigen Schwingungsfrequenzen in der Gasphase liegen bei $\nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_1 = 3657 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Bereich ist in dem Ausschnitt in Abbildung 4 vergrößert dargestellt. Im Bereich unterhalb von 2000 cm^{-1} , der für die IR-spektrometrische Analytik von Schwefel-Fluor-Sauerstoff-Verbindungen unser Hauptinteresse findet, ist die Deformationsschwingung ($\nu_2 = 1695 \text{ cm}^{-1}$) des Wassers mit seinem breitbandigen Rotations-schwingungsspektrum zu finden.

Bei dem in dieser Arbeit im Vordergrund stehenden SF_6 -Molekül liegt ein sogenanntes symmetrisches Kreiselmolekül vor, das eine hohe Symmetrie, nämlich die eines Oktaeders, besitzt. Eine Übersicht zum Infrarotspektrum findet sich in Abbildung 5A; diese zeigt die stärksten Rotationschwingungsbanden, die alle unterhalb von 2000 cm^{-1} zu finden sind. In dem dargestellten Bereich befindet sich nur eine Fundamentalschwingungsbande ($\nu_3 = 947,9 \text{ cm}^{-1}$), die jedoch extrem intensiv ist. Diese Absorptionsbande wird beispielsweise für atmosphärische Spurengasmessungen zur Quantifizierung ausgewertet (siehe Abbildung 5B). Die Bande der zweiten infrarotaktiven Fundamentalschwingung liegt bei $\nu_4 = 614 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der vorliegenden Symmetrieeigenschaften mit existierendem Inversionszentrum im Molekül sind einige andere Fundamentalschwingungen nur im Raman-Spektrum zu beobachten, und weitere sind weder IR- noch Raman-aktiv. Die Schwingungsformen von Fundamentalschwingungen des SF_6 -Moleküls sind beispielsweise von Nakamoto [49] beschrieben.

Die übrigen in Abbildung 5 gezeigten Banden beruhen auf der Anregung von Kombinationsschwingungen. Die Rotationsfeinstruktur einer solchen Bande, die unter Unterdruckbedingungen aufgenommen wurde, ist vergrößert dargestellt. Auffällig in den Rotationsschwingungsbanden sind jeweils die schmalbandigen intensiven Q-Zweige, die zwischen den P- und R-Zweigen vorliegen. Benachbart zu den starken Q-Zweigen befinden sich weitere, zu niedrigen Wellenzahlen verschobene Q-Zweige, die auf sogenannte heiße Banden zurückzuführen sind und deren Ausgangsniveau jeweils nicht der Grundzustand, sondern angeregte Schwingungszustände sind (siehe Abbildung 5B). Aufgrund der großen Molekülträgheitsmomente, die kleine Rotationskonstanten bedingen, sind die

Rotationslinienabstände in den P- und R-Zweigen sehr gering, so daß eine hohe Liniendichte resultiert.

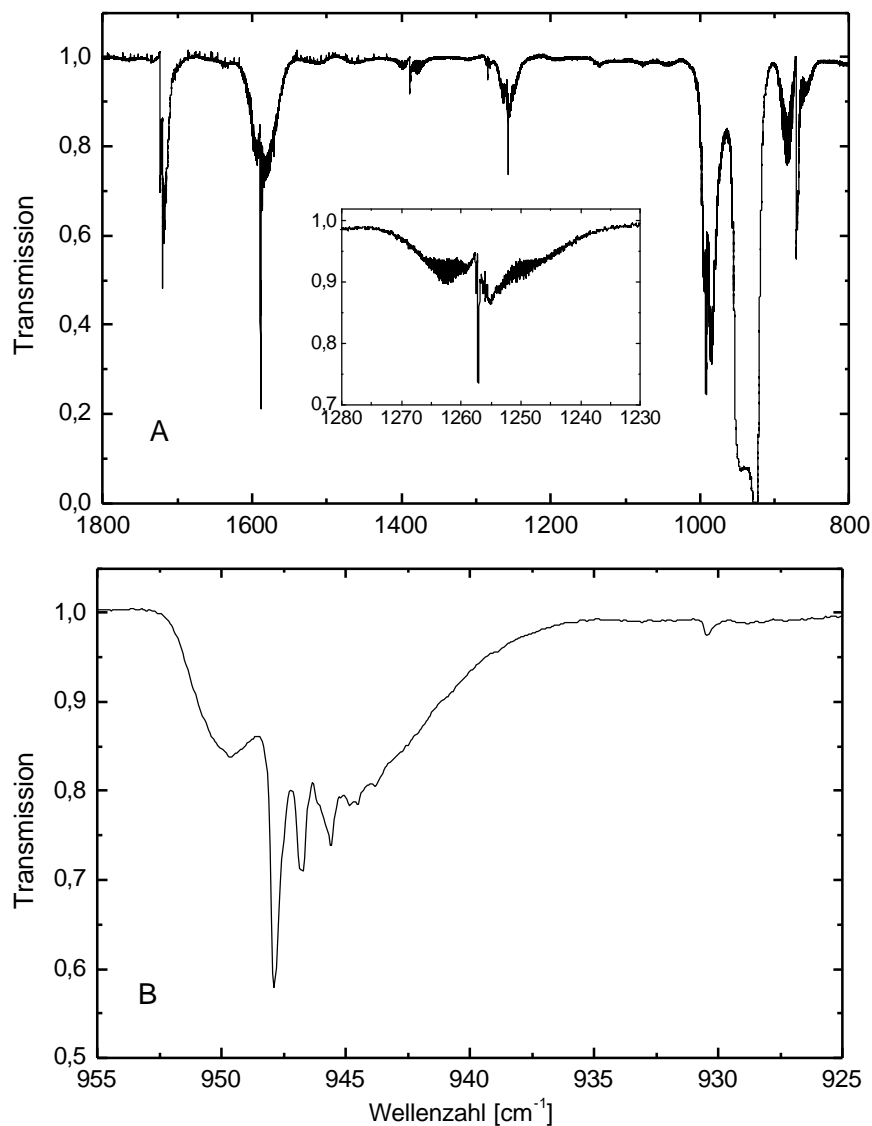


Abb. 5: SF₆-Transmissionsspektren, die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden: **A** Reines SF₆ mit einem Gesamtdruck von 30 hPa bei 25°C (optische Weglänge 10 cm, spektrale Auflösung 0.03 cm⁻¹). Die Rotationsfeinstruktur einer Kombinationsbande ist mit einem Ausschnitt vergrößert dargestellt; **B** SF₆ mit einem Partialdruck von 0,04 hPa in Stickstoff [48] (Gesamtdruck 1013 hPa, optische Weglänge 10 cm, spektrale Auflösung 0,125 cm⁻¹).

Die der Abbildung 5 zugrunde liegenden experimentellen Bedingungen sind natürlich andere als die bei den gasanalytischen Experimenten. Hier beträgt der Gesamtdruck bis zu 1000 hPa und gelegentlich mehr. Für die verschiedenen Transmissionsküvetten mit einer optischen

Weglänge von 10 cm bzw. 4,8 m sind die Transmissionsfenster in SF_6 -Spektren in Abbildung 6 dargestellt. Die Verringerung der Transmissionsfensterbreite für die mit der Multireflexionsküvette bei 4,8 m optischer Weglänge aufgenommenen Spektren im Vergleich zu der Transmissionzelle mit 10 cm Schichtdicke verhält sich entgegengesetzt zur Forderung nach höherer Empfindlichkeit und niedrigeren Nachweisgrenzen. Zwar lassen sich mit einer Langwegzelle bei Verwendung von optischen Weglängen im Meterbereich niedrigere Nachweisgrenzen als mit der 10 cm Transmissionzelle erzielen, dafür sind aber aufgrund der eingeschränkten Transmissionsfenster nicht mehr alle Nebenprodukte zu detektieren.

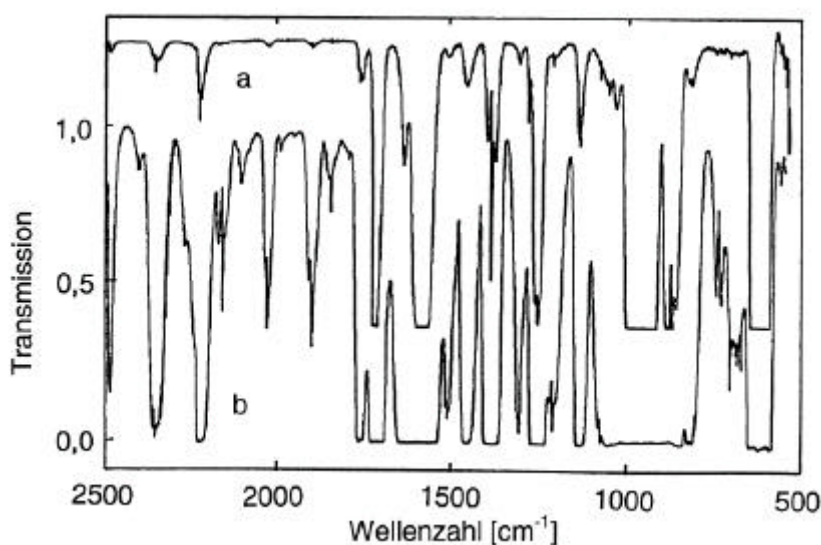


Abb. 6: Transmissionsspektren von SF_6 , die mit unterschiedlichen optischen Weglängen (verschoben: Spektrum mit 10 cm (a) und 4,8 m (b) optischer Weglänge) und einem HgCdTe-Detektor unter Verwendung der Nichtlinearitätskorrektur (Druck: 1005 hPa, Temperatur 25°C) aufgenommen wurden.

3.2 Apparative und messtechnische Aspekte

3.2.1 Spektrenaufnahme mit FTIR-Spektrometern

Die apparativen Entwicklungen der IR-Spektroskopie zeigen, daß in den letzten beiden Jahrzehnten FTIR-Spektrometer die dispersiven Geräte im mittleren IR Spektralbereich fast vollständig verdrängt haben, da sie eine Reihe von Vorteilen besitzen. Sie benötigen zwar für die Fourier-Transformation der als Primärsignal vorliegenden Interferogramme leistungsstarke Rechner, die jedoch heutzutage kostengünstig zur Verfügung stehen.

Die meisten FTIR-Spektrometer basieren auf einem Michelson-Interferometer, die eine Zwei-Strahlinterferenz zur Messung nutzen. Bei diesem Interferometertyp sind beide

Teilstrahlengänge senkrecht zueinander angeordnet; siehe z.B. [50]. Die im allgemeinen vorliegende polychromatische IR-Strahlung eines thermischen Strahlers wird durch einen halbdurchlässigen Strahlteiler geteilt und wieder zusammengeführt. Die primär gemessenen, phasenabhängigen Signale sind nach Abzug eines konstanten Terms als Interferogramm bekannt [42], dessen Maximum aufgrund konstruktiver Interferenz bei gleicher optischer Weglänge (Phasenunterschied Null) in beiden Interferometerarmen auftritt. Für monochromatische Strahlungsquellen variiert die Intensität am Detektor in Form einer Kosinusfunktion mit Änderung des optischen Weglängenunterschiedes.

Das in dieser Arbeit verwendete und vollständig evakuierbare FTIR-Spektrometer, dessen Aufbau und Strahlengang in Abb. 7 dargestellt ist, besitzt ein sogenanntes Genzel-Interferometer [51]. Hierbei entspricht die optische Wegdifferenz dem Vierfachen der mechanischen Spiegelverschiebung. Das zuvor beschriebene Interferometer nach Michelson weist demgegenüber für den optischen Wegunterschied in den beiden Interferometerarmen nur ein Zweifaches der Spiegelverschiebung auf, womit bei gleicher Auslenkung des beweglichen Spiegels eine um den Faktor 2 niedrigere realisierbare spektrale Auflösung resultiert.

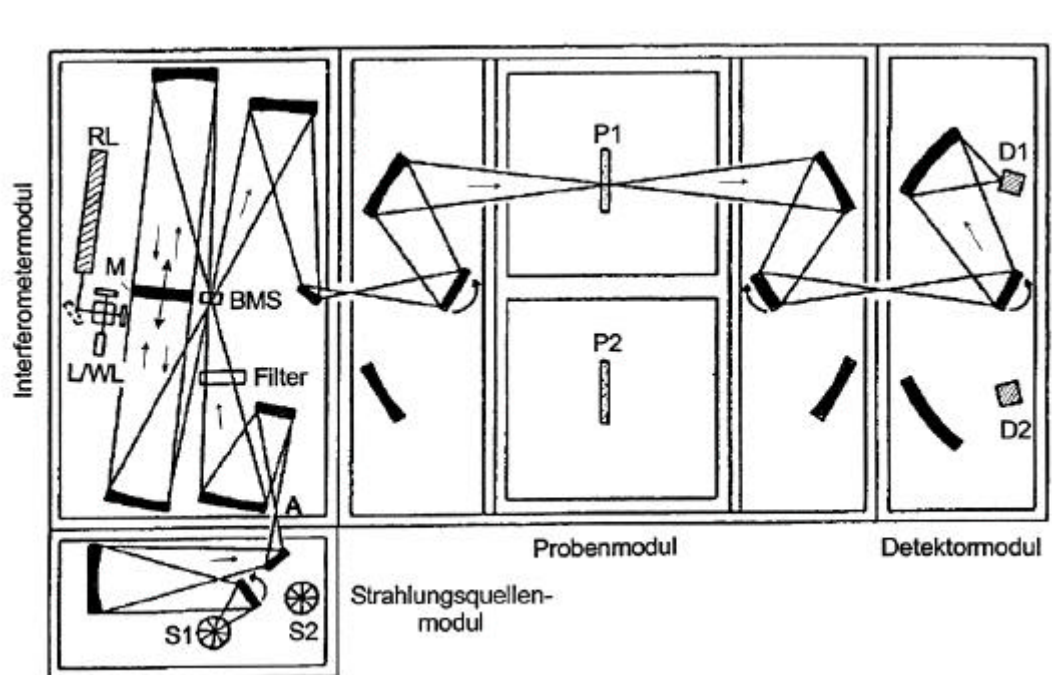


Abb. 7: Strahlengang des FTIR-Spektrometer IFS 113v der Fa. Bruker, Karlsruhe. S1: Globar, wahlweise Wolframhalogenlampe, S2 Quecksilber-Hochdrucklampe, A: Aperturblende, Filter: optische Filter, BMS: Strahlteiler, M: beweglicher Interferometer-Spiegel, L/WL: Laser-/Weißlichtinterferometer, RL: Referenzlaser, P1, P2: Probenräume, D1: DTGS-Detektor, D2: HgCdTe-Detektor.

Um das Interferogramm in ein Spektrum zu überführen, wird im Allgemeinen eine diskrete komplexe Fourier-Transformation durchgeführt; siehe z.B. [52]. Die spektrale Auflösung $\Delta\tilde{\nu}$ ist umgekehrt proportional zur Länge des aufgenommenen Interferogramms (x_{\max}), wobei gilt: $\Delta\tilde{\nu} = 1/(2x_{\max})$. Der Quotient aus resultierendem Proben- und Hintergrundspektrum (siehe Abbildung 8) liefert dann das weiter auszuwertende Transmissionsspektrum der zu untersuchenden Probe.

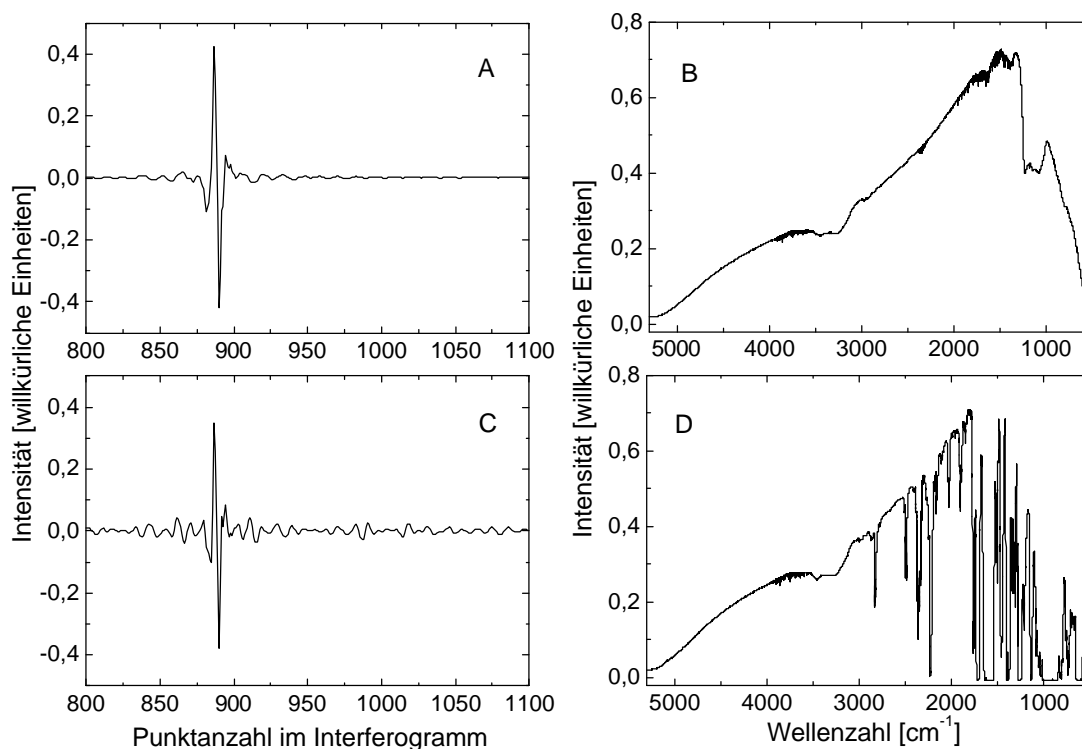


Abb. 8: Ausschnitte von Interferogrammen einer Hintergrund- (A) und Probenmessung mit Gasprobe aus einem Teilentladungsexperiment (C) und die daraus jeweils berechneten Einkanalspektren (B, D).

Einen entscheidenden Einfluß auf das Auflösungsvermögen hat bei der Spektrenberechnung die endliche Länge der experimentell vorliegenden Interferogramme. Diese können als Produkt eines idealen Interferogramms unendlicher Länge mit einer speziellen Gewichtungsfunktion, nämlich einer Rechteckfunktion (sog. Boxcar-Apodisationsfunktion) dargestellt werden. In der Frequenzdomäne wird dies durch die Faltung eines Spektrums $S(\tilde{\nu})$ mit einer Apparatefunktion $f(\tilde{\nu})$ beschrieben. Die Fouriertransformierte der Apodisationsfunktion wird instrumentelle Linienfunktion oder auch Apparatefunktion genannt. Das resultierende Spektrum $G(\tilde{\nu})$ nach Faltung enthält bei Verwendung der sogenannten Boxcar-Apodisationsfunktion unerwünschte Seitenmodulationen im Spektrum einer schmalen Ab-

sorptionslinie. Diese Seitenmodulationen können durch Verwendung einer anderen Gewichtungsfunktion für das Interferogramm verringert werden, wobei z.B. häufig eine Dreiecksfunktion benutzt wird. Eine Reduktion der Seitenmodulation durch die Wahl geeigneter Apodisationsfunktionen wird jedoch mit einer Vergrößerung der Linienhalbwertsbreite erkauft. In der Literatur sind neben der Dreiecksapodisation weitere Funktionen vorgeschlagen worden, die die Seitenmodulation bei möglichst geringer Vergrößerung der Linienhalbwertsbreite weiter verkleinern [53]. Die hier zur Verfügung stehende begrenzte spektrale Auflösung hat ihre Auswirkung bei der Berechnung eines Gasspektrums von HF aus der HITRAN96-Datenbank, da hier die Absorptionslinien eine sehr geringe natürliche Halbwertsbreite, selbst unter den Linienverbreiterungsbedingungen bei Atmosphärendruck, besitzen.

Die Faltung mit der instrumentellen Linienfunktion erfolgt an den Transmissionsspektren. Abhängig von der spektralen Auflösung, gewählter Apodisationsfunktion und der wahren Halbwertsbreite der betrachteten Banden kann die Funktion der berechneten Extinktion in Abhängigkeit vom Partialdruck der Gaskomponente von bestimmten Extinktionswerten an (z.B. bei intensiven Q-Zweigen) nichtlinear werden [54]. Solche Aspekte werden anhand von HF-Spektren ausführlicher in Abschnitt 3.5.1 behandelt.

Ein weiterer unerwünschter Effekt in den direkt aus den Interferogrammen berechneten Spektren ist eine nicht ausreichende Dichte der digitalisierten Punkte. Häufig werden z.B. die Maxima von schmalen Banden nicht optimal abgetastet. Dieser Effekt läßt sich dadurch verringern, daß die Interferogrammlänge durch das Anhängen von Signalwerten „Null“ vervielfacht wird (Zerofilling). Dadurch kann die Anzahl der Punkte pro Wellenzahl im Spektrum erhöht werden, was einer Interpolation entspricht. Eine Verdopplung der Interferogrammlänge führt so zu einem zusätzlichen Spektrendatenpunkt zwischen zwei ursprünglichen Datenpunkten.

Daß sich FT-Spektrometer in den Laboratorien durchgesetzt haben, liegt an mehreren Vorteilen dieser Spektrometer gegenüber den dispersiven, früher verwendeten Gittermonochromator-Geräten. Beim FT-Spektrometer empfängt der Detektor während der ganzen Messung alle Frequenzbestandteile der von der IR-Quelle ausgesandten Strahlung, was bei gleicher spektraler Auflösung und gleichem Signal/Rausch-Verhältnis eine um den Faktor $1/N$ (N -Anzahl der Frequenzpunkte) kürzere Messzeit im Vergleich zu dispersiven Spektrometern bedeutet (Multiplex- oder Fellgett-Vorteil).

Der zweite Vorteil liegt im höheren Durchsatz an Strahlungsleistung (Throughput oder Jacquinot-Vorteil) begründet. Er beruht darauf, dass der Lichtleitwert eines optischen Systems mit einer kreisförmigen Blende höher ist als der mit einem Spalt, der notwendigerweise zu einem Monochromator gehört. Bei FTIR-Spektrometern kann gegenüber dispersiven Spektrometern typischerweise 10-100 mal mehr an Strahlungsleistung bei gleicher spektraler Auflösung im Strahlengang vorliegen, wodurch eine deutliche Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses erreicht wird.

Ein weiterer Vorteil liegt in der Verwendung eines He-Ne-Referenzlasers zur Digitalisierung des Interferogramms. Er sorgt für eine hohe Wellenzahlreproduzierbarkeit in den FTIR-Spektren ($<0.01 \text{ cm}^{-1}$). Das IR-Interferogramm wird jeweils synchron zu den Nulldurchgängen eines gleichzeitig aufgenommenen sinusförmigen Interferogramms eines im Interferometer befindlichen He-Ne-Lasers digitalisiert (sogenannter Connes-Vorteil) [43]. Nach gegebenenfalls berücksichtigter Kalibrierung ist ebenfalls eine hohe Genauigkeit für die Wellenzahlachse der Spektren gewährleistet. Für die Übertragbarkeit von Kalibrierungen innerhalb IR-spektrometrischer Gasanalytik ist eine hohe Stabilität in der Wellenzahlachse und deren Vergleichbarkeit bei Einsatz verschiedener Spektrometer erforderlich. Verfahren zur Korrektur einer Wellenzahlverschiebung in den Spektren, sowie die Beschreibung der verwendeten Computeralgorithmen sind in der Literatur zu finden [55].

3.2.2 Messtechniken für die Untersuchung von Gasen

Für die Aufnahme der Spektren aus den Entladungsexperimenten wurde das FTIR-Spektrometer 113v (siehe Abb. 6) mit verschiedenen Messküvetten in den Probenräumen P1 und P2 eingesetzt. Diese Gasküvetten sind über ein Rohrleitungssystem, das in Abbildung 9 schematisch dargestellt ist, mit einem Mischsystem und der Entladungskammer verbunden.

Für die Messungen wurde eine Transmissionszelle aus Edelstahl mit einer optischen Weglänge von 10 cm der Firma SPECAC (Orpington, UK) benutzt. Sie besitzt ein Volumen von 180 ml und ist bis auf 250°C aufheizbar. Für die Messungen nach Teilentladungsexperimenten wurden KBr-Fenster benutzt. Alle verwendeten Fenster in der Gasküvette sind jeweils auf einer Seite keilförmig angeschliffen, um Interferenzeffekte durch Mehrfachreflexionen zwischen den Fenstern zu reduzieren. Die Transmissionszelle besitzt nur einen Anschluß mit Faltenbalgventil zum Befüllen und Evakuieren, wodurch nur statische Messungen möglich sind.

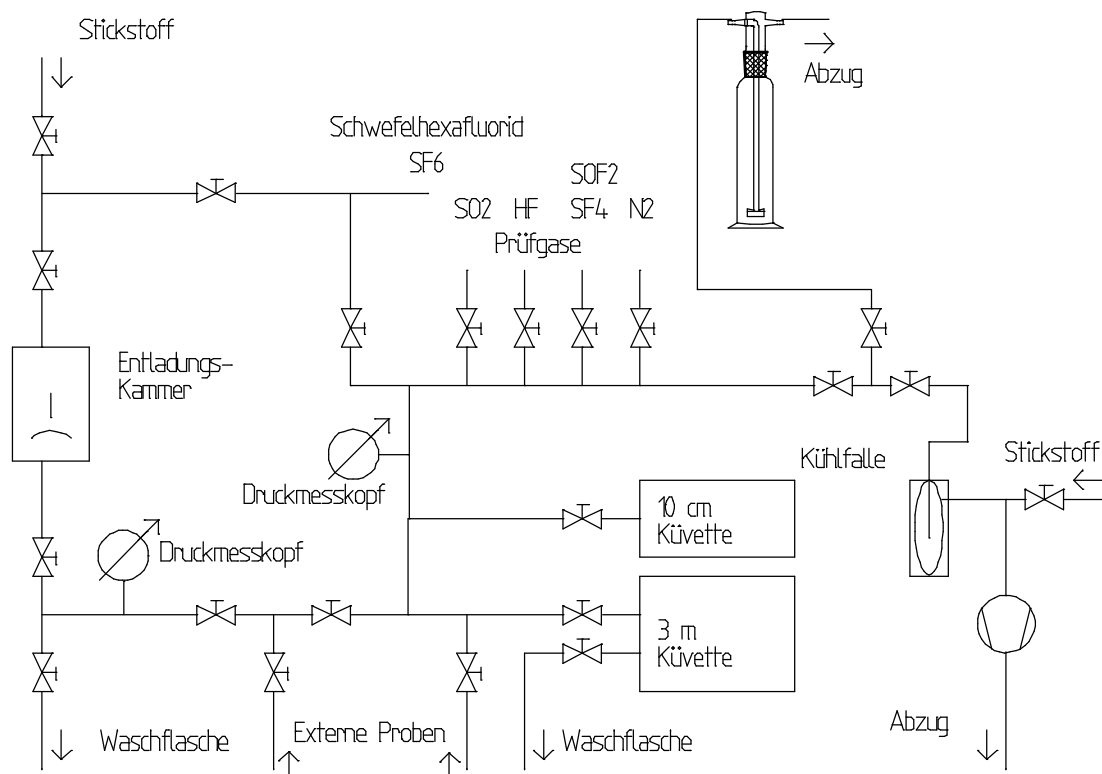


Abb. 9: Probengasleitungssystem für die IR-spektrometrische Gasanalytik von Nebenprodukten des SF_6 einschließlich Kalibrierung.

Im zweiten Probenraum befindet sich eine Gaszelle mit variabler optischer Weglänge (Long Path Mini-Cell, Modell 6 von Infrared Analysis, Anaheim, USA). Bei der Multireflexionsküvette wird das von White [56] entwickelte Prinzip verwendet. In der Zelle befinden sich drei goldbedampfte Spiegel, wobei die optische Weglänge durch Mehrfachreflexion der einfallenden Infrarotstrahlung bestimmt wird. Die optische Weglänge kann in Schritten von 0,3 m im Bereich von 1,2 – 6 m eingestellt werden. Hauptsächlich werden 3 m als optische Weglänge verwendet. Das Volumen der Zelle beträgt 530 ml. Die Ein- und Austrittsfenster der Mehrfachreflexionsküvette bestehen aus KBr und der Zellkörper aus Borsilikatglas. Da die Zelle zwei Gasanschlüsse besitzt, können mit ihr sowohl statische als auch dynamische Messungen durchgeführt werden. Dies wurde beispielsweise für eine Kopplung von FTIR- und Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) genutzt, wobei die Nebenprodukte, die durch die Verwendung von Teilentladungen im Ionisierungsbereich von speziellen zur SF_6 -Überwachung eingesetzten IM-Spektrometern entstanden, charakterisiert werden konnten (zum Messprinzip, siehe [57]).

Als weitere Messzelle kam in Verbindung mit der Messung an einem FTIR-Spektrometer IFS 66 (Bruker Optik, Karlsruhe) eine Mikrogasküvette zum Einsatz. Dies war eine sogenannte „Lightpipe“ mit einer Länge von 18 cm und einem Volumen von 560 μl . Das innen mit Gold beschichtete Glasrohr (innerer Durchmesser: 1,8 mm) wurde aus einer GC-FTIR-Kopplungseinheit entnommen. Die Mikrogasküvette wurde mit Silberhalogenidfasern verbunden, deren physikalische Eigenschaften in Tabelle 3 zusammengestellt sind. Eine schematische Darstellung des apparativen Aufbaus ist in Abbildung 10 gezeigt. In Abbildung 11 ist eine 100% - Linie, die sich aus dem Quotienten zweier nacheinander aufgenommen Einkanalspektren berechnet, sowie ein Einkanalspektrum des optischen Messsystems mit Mikrogasküvette und der verwendeten Silberhalogenid-Faser-Kopplung bei einer spektralen Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ bei 100 gemittelten Interferogramm-Scans dargestellt. Das Einkanalspektrum liefert Informationen über die im Messsystem zur Verfügung stehenden spektralen Intensitäten. Diese Technik erlaubt eine Messung der Nebenprodukte mit geringsten Probenvolumina direkt an gasisolierten Hochspannungsanlagen. Weitere Lichtleitermaterialien und deren Einsatzmöglichkeiten für die IR-Spektroskopie sind in der Literatur beschrieben [58], [59], [60], [61]. Durch die schnelle Entwicklung von Halbleiterlasern als IR-Quelle für die Spurengasanalytik im mittleren Infrarotbereich [62] ist durch die Kombination von Lichtleitern und Mikrogasküvetten auch die Entwicklung von miniaturisierten Spektrometern in greifbare Nähe gerückt.

Tab. 3: Eigenschaften von optischen Silberhalogenidfasern sowie Auflistung von zur Konfektionierung verwendeten Materialien [63].

Struktur	Polykristalline runde Kernfaser
Material	AgBr:AgCl:AgI
Durchmesser	700 μm
Numerische Apertur	0,5 für eine Faserlänge > 2m
Brechungsindex	2,2
Dämpfung bei	
1000 cm^{-1}	< 0,1 dB/m
2000 cm^{-1}	< 0,3 dB/m
Maximale Länge	10 m
Innerer Schutzmantel	Polymer-Schlauch aus Teflon [®]
Äußerer Mantel	Polyaryletherketon (PAEK)

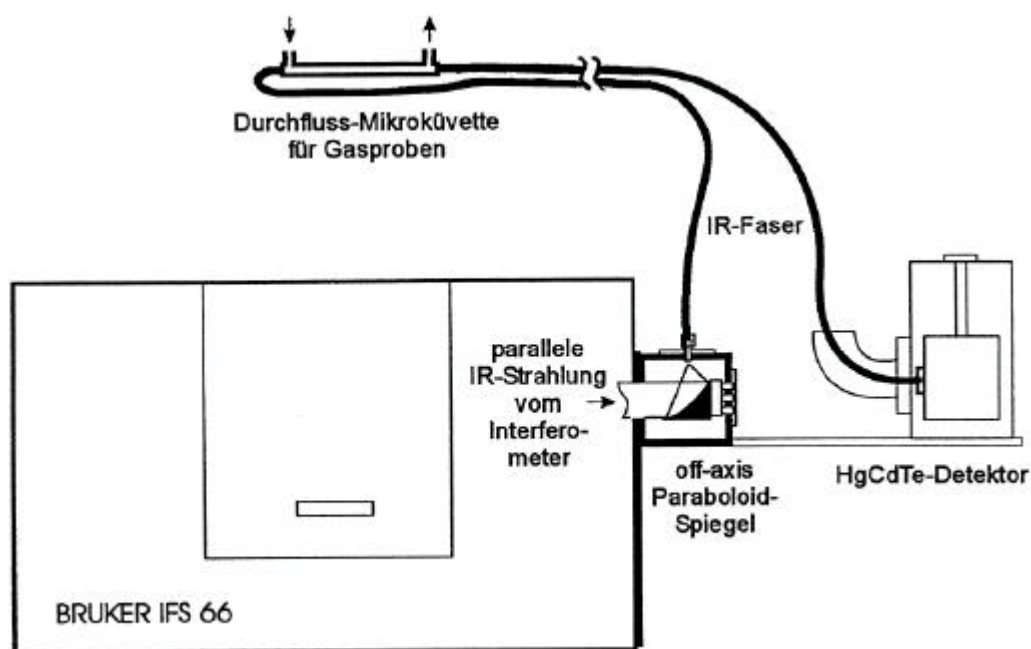


Abb. 10: Faseroptisches Messsystem mit Silberhalogenid-Fasern und Faser-gekoppeltem Photodetektor.

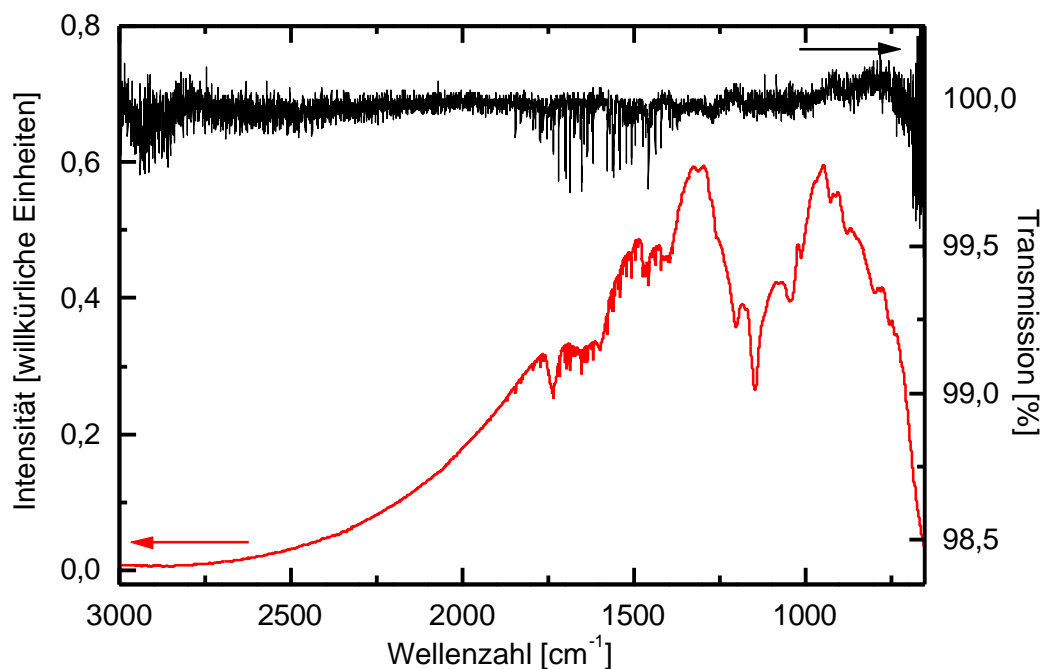


Abb. 11: Spektrale Intensitätsverteilung des optischen Messsystems mit Mikrogasküvette und der verwendeten Silberhalogenid-Faser-Kopplung bei einer spektralen Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ und 100 gemittelten Interferogramm-Scans sowie ein Quotientenspektrum aus zwei nacheinander aufgenommenen Einkanalspektren (sog. 100%-Linie).

Eine weitere Messtechnik, die in dieser Arbeit eingesetzt wurde, ist die Kryomethode. Um Untersuchungen hiermit zu realisieren, wurde im ISAS eine neue Messzelle (siehe Abbildung 12) entwickelt. Die IR-Fenster für Transmissionsmessungen sind in der CAD-Zeichnung angedeutet.

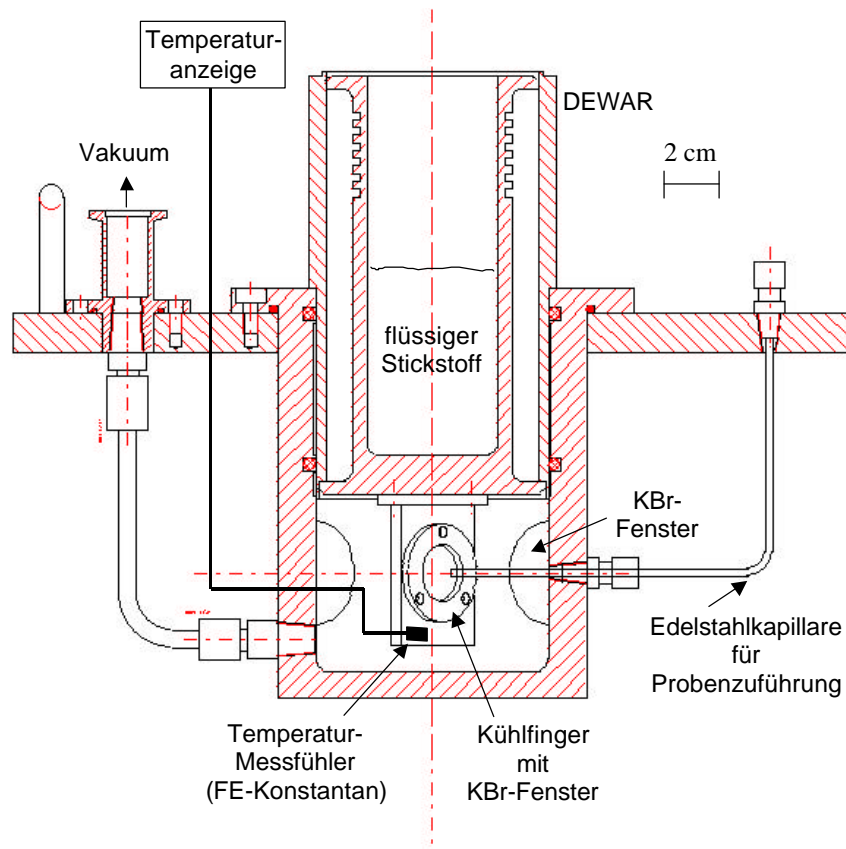


Abb. 12: CAD-Zeichnung der Kryomesszelle. Innerhalb der Zelle weist der senkrecht zum KBr-Fenster fokussierte IR-Strahl einen Öffnungshalbwinkel von 6° auf.

3.3 Untersuchungen zur Verbesserung der photometrischen Genauigkeit

Die Wellenzahlstabilität von FTIR-Spektrometern ist auch über längere Zeit deutlich höher als die beim Einsatz von dispersiven Spektrometern. Dies liegt darin begründet, daß die Frequenzskala des FT-Gerätes üblicherweise an die 633 nm-Wellenlänge des He-Ne-Lasers geknüpft ist, der die Digitalisierungsschritte für jedes Interferogramm liefert. Die Reproduzierbarkeit der Wellenzahlwerte wird üblicherweise mit etwa $0,01 \text{ cm}^{-1}$ angegeben, was für wiederholte Messungen mit einem Gerät vorteilhaft ist. Für die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Geräte müssen jedoch besondere Anstrengungen unternommen werden, um systematische Fehler, die durch Verschiebungen in der Wellenzahlskala bedingt sind, bei der quantitativen Auswertung zu vermeiden [64].

Neben den hohen Anforderungen an die Wellenzahlstabilität ist es für die quantitative Auswertung der gemessenen Spektren unerlässlich, daß die Ordinatenwerte in Transmissions- oder Extinktionsspektren eine hohe photometrische Genauigkeit über den interessierenden Bereich aufweisen, siehe z.B. [65]. Bei FT-Spektrometern wird als Grundlage zur Überprüfung üblicherweise innerhalb eines bestimmten Intervalls ein Spektrum mit 0% und 100% Transmission aufgenommen. Wenn diese Werte richtig gemessen wurden, kann man voraussetzen, daß eine ausreichende photometrische Genauigkeit über den gesamten Transmissionsbereich gegeben ist. Als Referenz-Absorber zur Charakterisierung der photometrischen Genauigkeit, die mit FT-Spektrometern erreicht wird, wurde von Bowie und Griffiths [66] kürzlich eine Folie aus Polyethylen-Terephthalat (PET) mit einer Schichtdicke von 75 μm zwischen zwei 4 mm dicken Bariumfluoridscheiben vorgeschlagen.

Typische Detektoren für FTIR-Spektrometer sind thermische pyroelektrische DTGS Detektoren, die ein gutes Linearitätsverhalten auch für hohe Strahlungsleistungen zeigen, aber für die IR-spektrometrische Spurengasanalyse nicht die erforderliche Empfindlichkeit besitzen (siehe Abbildung 13C). Die spezifische Detektivität von einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Quecksilber-Cadmium-Tellurid (HgCdTe , engl. „MCT“) Detektor ist etwa um 2 Größenordnungen höher. Bei Vorliegen von höheren Strahlungsintensitäten, wie sie insbesondere im Interferogramm-Maximum auftreten, ist jedoch das Nichtlinearitätsverhalten dieser Detektoren von Nachteil [42], [67].

Die Auswirkungen eines nichtlinearen Detektorverhaltens nach Fouriertransformation der Interferogramme sind in Abbildung 13A anhand des positiven Signals unterhalb von 530 cm^{-1} deutlich zu erkennen, obwohl dies die sogenannte „Cut-Off“ Frequenz des verwendeten Detektor ist, ab der ein Signal größer Null nicht mehr detektierbar sein dürfte. Um die Interferogramme entsprechend zu korrigieren, wurde ein Programm zur Detektor-Nichtlinearitätskorrektur von Keens und Simon [68], [69] verwendet. Abbildung 13B zeigt die signifikanten Verbesserungen im Einkanalspektrum im Bereich von spektralen Intervallen mit Totalabsorption nach einer Detektor-Nichtlinearitätskorrektur im Interferogramm. Ein Vergleich mit einem Spektrum, das mit einem DTGS-Detektor erhalten wurde, zeigt die Effizienz der Detektor-Nichtlinearitätskorrektur per Software.

Weitere hiervon abweichende Strategien zur Korrektur der Auswirkungen der Detektor-Nichtlinearität wurden von Richardson et al. [70] referiert. Aufgeführte Alternativen bestehen zum einen in Hardwareerweiterungen, aber zum anderen auch in Software-Implementierungen ähnlich einer Streulichtkorrektur in der Transmissionsdomäne, die von

den Autoren verwendet wurde. Ein Vergleich von Nichtlinearitätseffekten in Spektren, die mit drei verschiedenen kommerziellen FT-Spektrometern aufgenommen wurden, wurde von den Autoren ebenfalls gegeben [71].

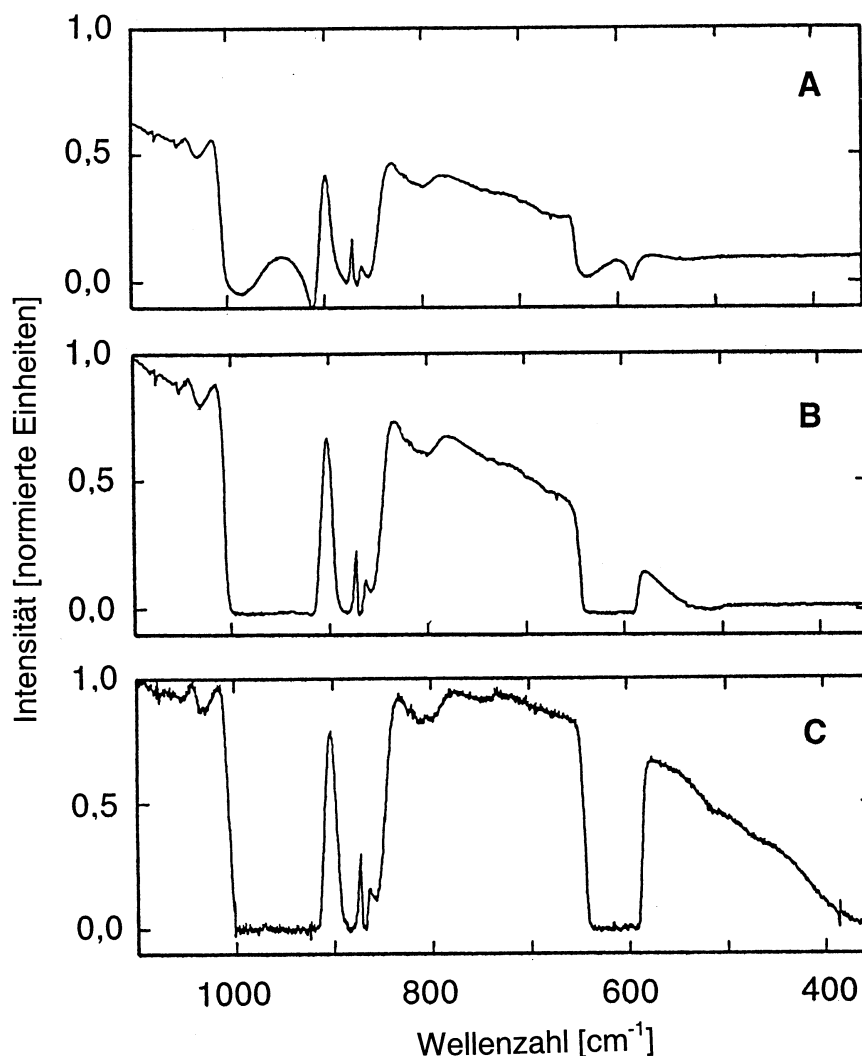


Abb. 13: Photometrische Fehler und ihre Beseitigung bei Verwendung von photoconductiven HgCdTe-Halbleiterdetektoren. **A** Einkanalspektrum von SF₆, aufgenommen bei 1005 hPa in einer 10 cm Transmissionszelle ohne Korrektur der Nichtlinearitätseffekte des Photodetektors; **B** wie **A**, jedoch unter Benutzung der Software zur Nichtlinearitätskorrektur des gemessenen Interferogramms; **C** Einkanalspektrum der gleichen SF₆-Probe, das mit einem DTGS-Detektor aufgenommen wurde [67].

Besonders dramatisch zeigen sich die Nichtlinearitätseffekte im langwelligen Infrarotbereich. Spezielle Auswirkungen auf die Linienintensitäten und Linienformen, die auf Phasenkorrekturf Fehler aufgrund der verwendeten *Mertz'schen* Phasenkorrektur bei einseitig aufgenommenen Interferogrammen zurückführbar sind [72], werden in Abbildung 14 dargestellt.

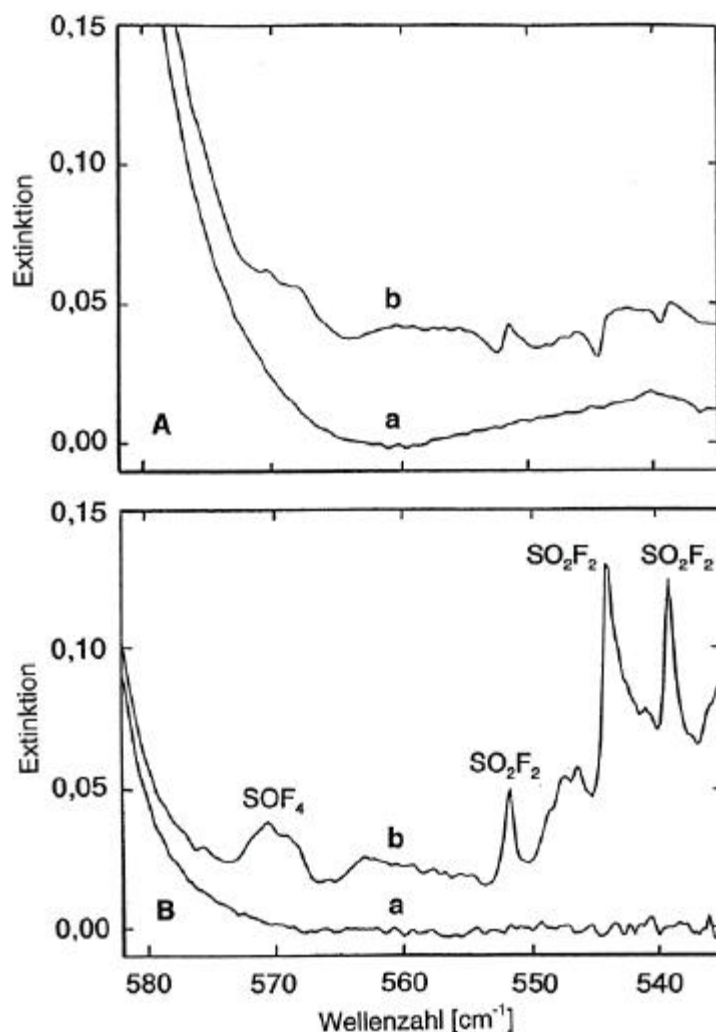


Abb. 14: Extinktionsspektren von reinem SF_6 (a) und durch Teilentladungen gestresstem SF_6 (b), aufgenommen in einer Transmissionszelle mit optischer Weglänge von 10 cm und einem Gesamtdruck von 63,3 kPa: (A) Spektren, die ohne Nichtlinearitätskorrektur der Detektorsignale berechnet wurden, und (B) unter Verwendung der Nichtlinearitätskorrektur für die gemessenen Interferogramme per Software [67].

In Abbildung 15 sind die Auswirkungen der Phasenkorrektur unter Berücksichtigung von Interferogrammen mit und ohne Detektor-Nichtlinearitätskorrektur auf Linienformen und Intensitäten der CO_2 -Bande bei 666 cm^{-1} weiter oberhalb der cut-off-Wellenzahl von 530 cm^{-1} dargestellt. In Abbildung 15 wurde das obere CO_2 -Extinktionsspektrum unter Berücksichtigung der Interferogrammkorrektur mit einer Multireflektionsküvette bei einer optischen Weglänge von 3 m aufgenommen. Dessen Differenz zum aus nichtkorrigierten Interferogrammen berechneten Extinktionsspektrum ist ebenfalls in Abbildung 15 im unteren Teil dargestellt. Wie gezeigt, sind die Abweichungen in den Extinktionslinien beträchtlich, was hauptsächlich auf unsymmetrische Linienformen beim Nichtberücksichtigen der Detektor-

Nichtlinearität zurückzuführen ist. Als Fazit kann festgehalten werden, daß die Korrektur der Interferogramme mit anschließender normaler Spektrenberechnung zu einer beträchtlichen Verbesserung der photometrischen Genauigkeit hinsichtlich der Extinktion führt. Diese Korrektur wurde somit standardmäßig berücksichtigt.

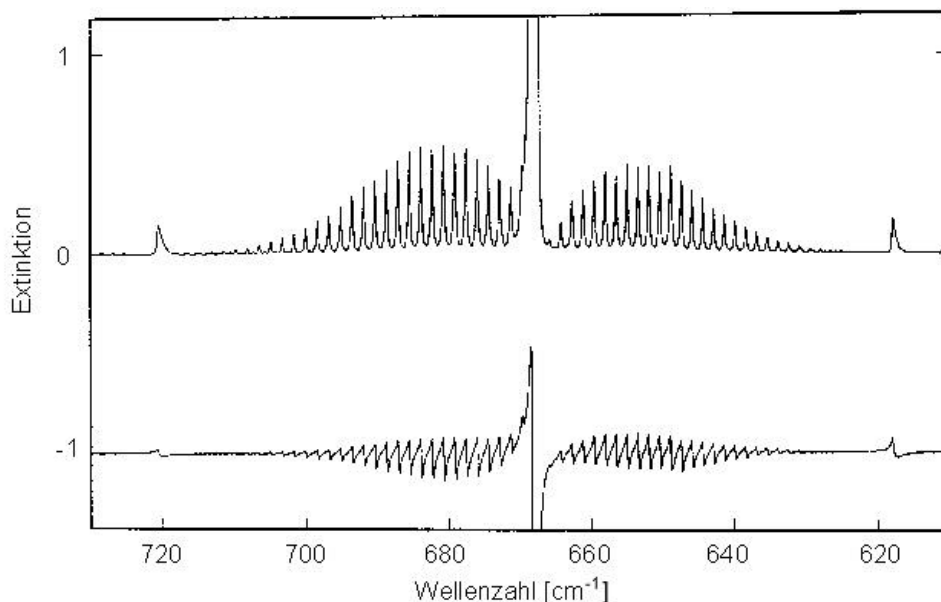


Abb. 15: Auswirkungen der Phasenkorrektur auf die Linienform und die Intensitäten von CO_2 -Linien im Extinktionsspektrum (3 m Multireflektionsküvette, Volumenanteil 498 ppmv CO_2 , Gesamtdruck mit N_2 : 1013 hPa) bei Vorliegen von Interferogrammen mit und ohne Detektor-Nichtlinearitätskorrektur zur Berechnung der Einkanal-Spektren; oben: CO_2 -Spektrum nach Interferogrammkorrektur; unten (ordinatenversetzt): Differenzspektrum zwischen Spektren mit und ohne Interferogrammkorrektur.

3.4 Referenzspektrenerstellung

Für die multivariate Auswertung von FTIR-Spektren aus den Entladungsexperimenten sind Referenzspektren der zu analysierenden Komponenten erforderlich. Da für Substanzen wie z.B. SO_2F_2 , SOF_2 und SF_4 keine Spektren über zugängliche Spektrenbibliotheken verfügbar waren, musste die Referenzspektrenbibliothek durch Messungen im ISAS ergänzt werden.

Für folgende Komponenten liegen eigene Referenzmessungen bei unterschiedlichen Partialdrücken vor: CF_4 , SOF_2 , SOF_4 , SO_2F_2 , SO_2 und SF_4 [73]. Hieraus aufgestellte lineare Kalibrierfunktionen mit ausgewählten Extinktionen gegen Partialdruck dienen zur Absicherung der Richtigkeit der einzelnen Referenzspektren. Das Spektrum für S_2F_{10} wurde über Messungen von Gasproben aus Teilentladungsexperimenten erhalten, wobei der Partialdruck für S_2F_{10} (0,92 hPa) über den Vergleich mit Literaturdaten bestimmt wurde [74]. Das Spektrum

für SiF_4 wurde einer kommerziellen Spektrenbibliothek entnommen [48]. Abbildung 16 zeigt die signifikanten Absorptionsbanden, die für die quantitative Bestimmung von verschiedenen Nebenprodukten in SF_6 verwendet werden können.

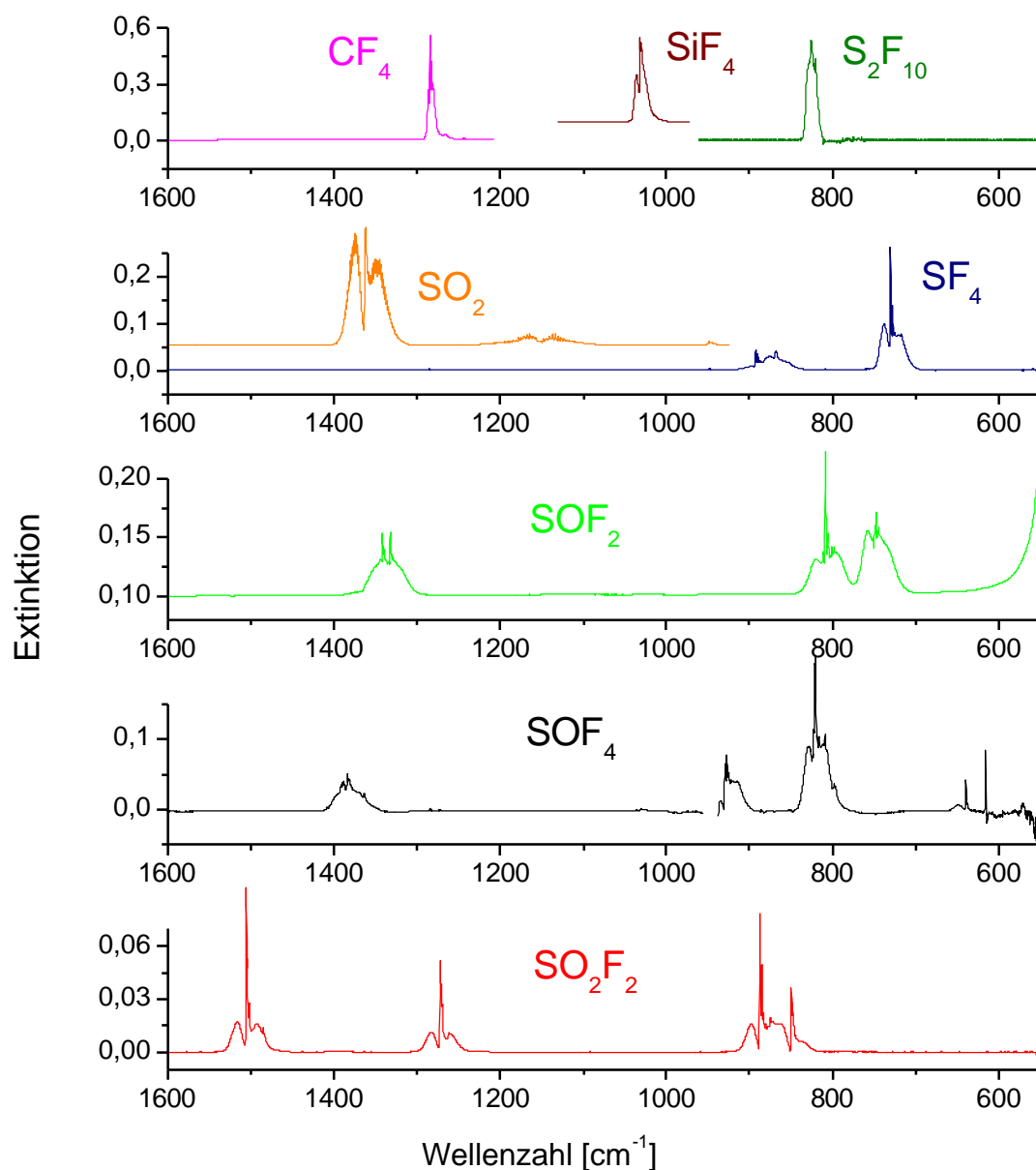


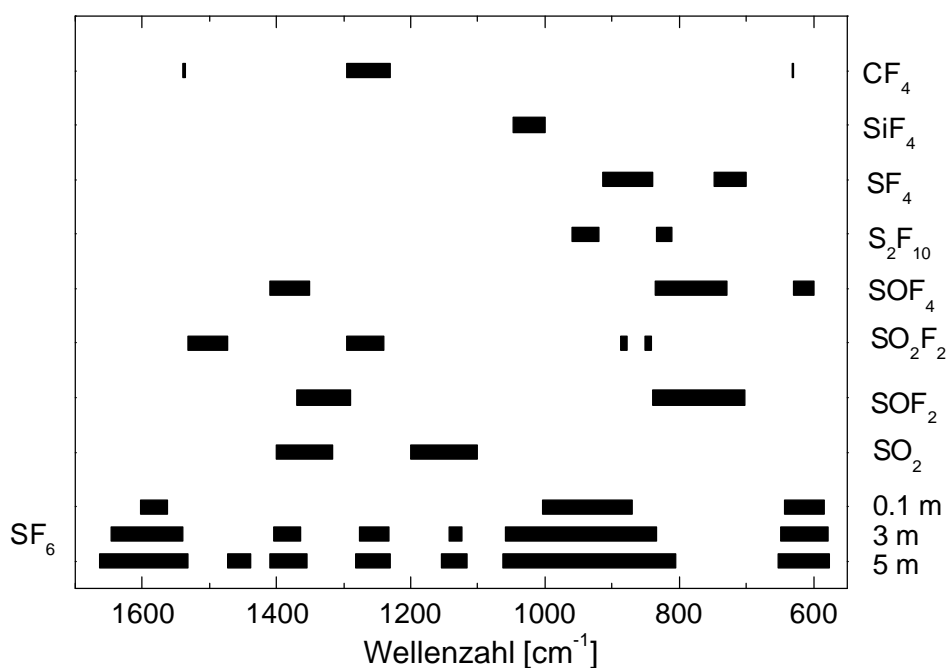
Abb. 16: IR-Gasspektren von Substanzen, die als Nebenprodukte in SF_6 innerhalb von Hochspannungsanlagen auftreten können. Die Spektren wurden mit einer Transmissionszelle mit 10 cm optischer Weglänge aufgenommen. Folgende Partialdrücke wurden verwendet: SO_2F_2 0,20 hPa, SOF_4 0,30 hPa, SOF_2 1,11 hPa, SO_2 2,55 hPa, SF_4 0,27 hPa und CF_4 0,22 hPa. Der Probengasdruck für SiF_4 entspricht bei einer optischen Weglänge von 10 cm 0,50 hPa. Gesamtdruck bei der Aufnahme der Spektren: 1013 hPa mit N_2 als Matrixgas.

Über die im ISAS vorliegende HITRAN96 - (High Resolution Transmission Molecular Absorption Database) Datenbank wurde ein HF Spektrum für die quantitative Auswertung berechnet. Die HITRAN96-Datenbank ist eine Parametersammlung zur Referenzspektrenberechnung und beinhaltet die Zusammenstellung detaillierter Informationen über die optischen Eigenschaften terrestrischer Moleküle in der Atmosphäre [75]. Ende der 60er Jahre wurde mit der Datensammlung begonnen. Die bislang letzte Ausgabe der Parameterdaten von 35 kleinen Molekülen im Wellenzahlbereich von $0\text{--}22656\text{ cm}^{-1}$ erschien 1996. Zusätzlich liefert die Datenbank Informationen zu Isotopen, Brechungsindizes von Aerosolen und einigen ionisierten Komponenten. Mittlerweile wird die HITRAN96-Datenbank an der Atomic and Molecular Physics Division am Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics weiterentwickelt. Das berechnete HF-Spektrum wurde mit einer sinc^2 -Funktion gefaltet, um die entsprechende instrumentelle Linienfunktion bei der experimentellen spektralen Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ nachzubilden (die gemessenen Spektren wurden über eine Dreiecksapodisation der Interferogramme erhalten, die für die Spektrenaufnahme in dieser Arbeit generell gewählt wurde.)

Im Gegensatz zur HITRAN96-Datenbank ist die QASOFT Spektrenbibliothek eine Bibliothek mit mittlerweile 269 kompletten Referenzspektren, die im Spektralbereich $4200\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ vorliegen und für die genaue Partialdruckangaben existieren, so daß sie direkt für die quantitative Analyse herangezogen werden können. Die Spektren liegen in verschiedenen Auflösungen von $0,25$ bis $2,0\text{ cm}^{-1}$ (für spezielle Substanzen $0,125\text{ cm}^{-1}$) vor und werden von der Fa. Infrared Analysis Inc., Anaheim, U.S.A. bereitgestellt. Der Berechnung der Spektren dieser Datenbank lag generell eine Dreiecksapodisation der Interferogramme zugrunde. Aus dieser Datenbank wurden die Informationen über H_2O , CO_2 und SiF_4 für die quantitative Auswertung der Spektren von beanspruchtem SF_6 verwendet.

Besondere Bedeutung erlangt die Auswahl der spektralen Bereiche zur quantitativen Analyse. Eine Übersicht zur Lage der Absorptionsbanden für SF_6 bei verschiedenen optischen Weglängen und für die erfaßten Nebenprodukte, außer HF, wird in Abbildung 17 gezeigt. Bei Verwendung einer Küvette mit 10 cm Schichtdicke können zur quantitativen Auswertung die zwei durchgehenden Bereiche von $645\text{--}870\text{ cm}^{-1}$ und von $1005\text{--}1563\text{ cm}^{-1}$ verwendet werden. Bei Verwendung der Multireflexionsküvette (optische Weglänge 3 m) ist der erste Bereich mit Wellenzahlgrenzen von $649\text{--}853\text{ cm}^{-1}$ eingeschränkter. Der zweite Bereich ist bei 3 m optischer Weglänge mit $1060\text{--}1535\text{ cm}^{-1}$ ebenfalls schmaler und nicht mehr durchgängig nutzbar, sondern durch weitere Absorptionsbanden von SF_6 in vier kleinere Bereiche unterteilt (siehe Abbildung 17). Bei HF ist eine Auswahl des spektralen Bereiches zur Messung

und Auswertung unkritisch, da außer durch Feuchtigkeitsspuren keine weiteren Querempfindlichkeiten bei den vorliegenden Experimenten auftreten (siehe Abbildung 32, Seite 60). Die signifikanten Absorptionsbanden der anderen Nebenprodukte, die - wie für SF_6 - auch durch schwarze Balken dargestellt werden, liegen alle im spektralen Bereich von 550-1600 cm^{-1} . Da hier mehrfache Bandenüberlagerungen von Gaskomponenten zu finden sind, ist eine einfache univariate Auswertung nicht möglich. Im folgenden Unterkapitel werden deshalb die Möglichkeiten zur multivariaten Auswertung und ihre mathematischen Grundlagen kurz dargestellt.



des Spektrometers im Extinktionsspektrum zu berücksichtigen. Für andere zu untersuchende Nebenprodukte ist eine einfache univariate Auswertung aufgrund der SF₆-Matrix, die selbst ein starker IR-Absorber ist, nicht anwendbar. Für diese Problematik mit Bandenüberlagerungen werden daher multivariate Auswertungen eingesetzt.

Ein aktueller Überblick zur quantitativen multivariaten Auswertung in der Spektroskopie wird unter anderem von Mark [76] und Levine [77] gegeben. Bei multivariaten Verfahren werden üblicherweise breite Wellenzahlbereiche oder das gesamte gemessene Spektrum in die Auswertung miteinbezogen. Hier unterscheidet man zwischen Verfahren mit klassischer Modellbildung (**Classical Least-Squares, CLS**) und denen auf der Grundlage von statistischen Kalibriermodellen (z.B. **Partial Least-Squares, PLS**). Bei der quantitativen Auswertung der Experimente mittels FT-IR wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich das klassische Verfahren aus Gründen, die noch dargelegt werden, angewendet. Bei einer alternativen Auswertung wie über PLS wird ein Faktorzerlegungsverfahren eingesetzt. Hierfür wurde ein großes Probenkollektiv mit Spektren aus Teilentladungs- und Funkenexperimenten zugrunde gelegt. So ließen sich auch weitere Experiment-abhängige Informationen (Ausreißer, „Probenclustering“ usw.) durch die Betrachtung des gesamten Spektrendatensatzes mittels der PLS-Kalibriersoftware erhalten.

3.5.1 Univariate Kalibration

Bei der quantitativen Auswertung von HF-Spektren, die mit der gewählten spektralen Auflösung von 0,5 cm⁻¹ aufgenommen wurden, waren verschiedene Fragen zu klären, die auch entscheidend die Auswahl des Referenzspektrums beeinflussten. Die Problematik begrenzter experimenteller spektraler Auflösung hinsichtlich möglicher Abweichungen vom linearen *Lambert-Beer'schen* Gesetz wurde bereits in Abschnitt 3.2.1 angesprochen. Aufgrund der aufgelösten Feinstruktur und der schmalen Linienhalbwertsbreiten, die unter den gegebenen SF₆-Matrixbedingungen im Vergleich zur Halbwertsbreite der vorliegenden instrumentellen Linienfunktion deutlich geringer waren, mußte untersucht werden, inwieweit nicht-lineare Effekte bei der Kalibrierung eine Rolle spielen, wenn maximale Linienabsorptionen und Partialdrücke gegeneinander aufgetragen werden. Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt war, wieweit ein unterschiedlicher, vom Experiment abhängiger Gesamtdruck der Probe die maximalen Linienabsorptionen durch eine entsprechend veränderte Druckverbreiterung der Linien beeinflusst. Die Ergebnisse sind im folgenden dargestellt.

In Abbildung 18A wird ein HF-Spektrum mit seinen wahren Linienintensitäten und Linienhalbwidthsbreiten gezeigt, das aus der HITRAN96 mittels einem PC-Programm [78] für 100 ppmv bei einem atmosphärischen Gesamtdruck von 1013 hPa für eine optische Weglänge von 10 cm berechnet wurde. Unter diesen Bedingungen ergeben sich Lorentzlinienprofile mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten für die jeweiligen Rotationslinien von 0,025 bis 0,1 cm⁻¹. Der Punktabstand für die Spektrenberechnung wurde mit 0,001 Wellenzahlen sehr gering gewählt, um eine optimale Abtastung der schmalen Linien zu erhalten (die graphische Darstellung ist aufgrund begrenzter Datenpunktdarstellung nicht optimal). Als Vergleich ist in Abbildung 18B ein unter gleichen Bedingungen erhaltenes Spektrum für eine spektrale Auflösung von 0,5 cm⁻¹ und mit einer sinc²-Funktion gefaltet dargestellt. Im oberen Diagramm ist ebenfalls die Zuordnung von Linien des P- und R-Zweiges angegeben. In Klammern ist die Quantenzahl des Ausgangszustandes für den entsprechenden Übergang angegeben, wobei für den P-Zweig die Auswahlregeln $\Delta J = -1$ und für den R-Zweig $\Delta J = +1$ gültig sind [42].

Die Faltung mit der gewählten instrumentellen Linienfunktion entspricht der Dreiecksapodisation bei Interferogrammen, wobei dann nur eine multiplikative Gewichtung zu berücksichtigen ist. Da die Faltung mit Transmissionsspektren numerisch sehr aufwendig ist, wurde der Weg über die Gewichtung der Fouriertransformierten mit anschließender Fourier-Rücktransformation beschritten. Für diese Berechnung wurde ein auf Matlab basierendes Unterprogramm aus einem größeren Softwarepaket eingesetzt [79]. Die hier gewählten Parameter entsprechen denen der experimentell gemessenen Spektren.

Wie aus Abbildung 18 ersichtlich, werden die maximalen Linienextinktionen bei einer spektralen Auflösung von 0,5 cm⁻¹ etwa um den Faktor 3 gegenüber den wahren Linienmaxima, die bei einer sehr viel höheren Auflösung gemessen werden könnten, verringert. Für andere Linien sind beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der Linienmaximaverringerung festzustellen (s. a. Abbildung 19). Aufgrund der unterschiedlichen wahren Linienhalbwidthsbreiten, wie sie exemplarisch für die Linien in Abbildung 19 gezeigt sind, ändern sich nach Faltung bei den modellierten Spektren die Linienintensitäten untereinander in den beiden vorliegenden P- und R-Zweigen (s. a. Abbildung 18). Besonders auffällig ist diese Änderung durch die Verschiebung der Zweigmaxima, die gleichermaßen in den experimentell gemessenen Spektren zu beobachten ist (siehe Abbildung 3, Abschn. 3.1).

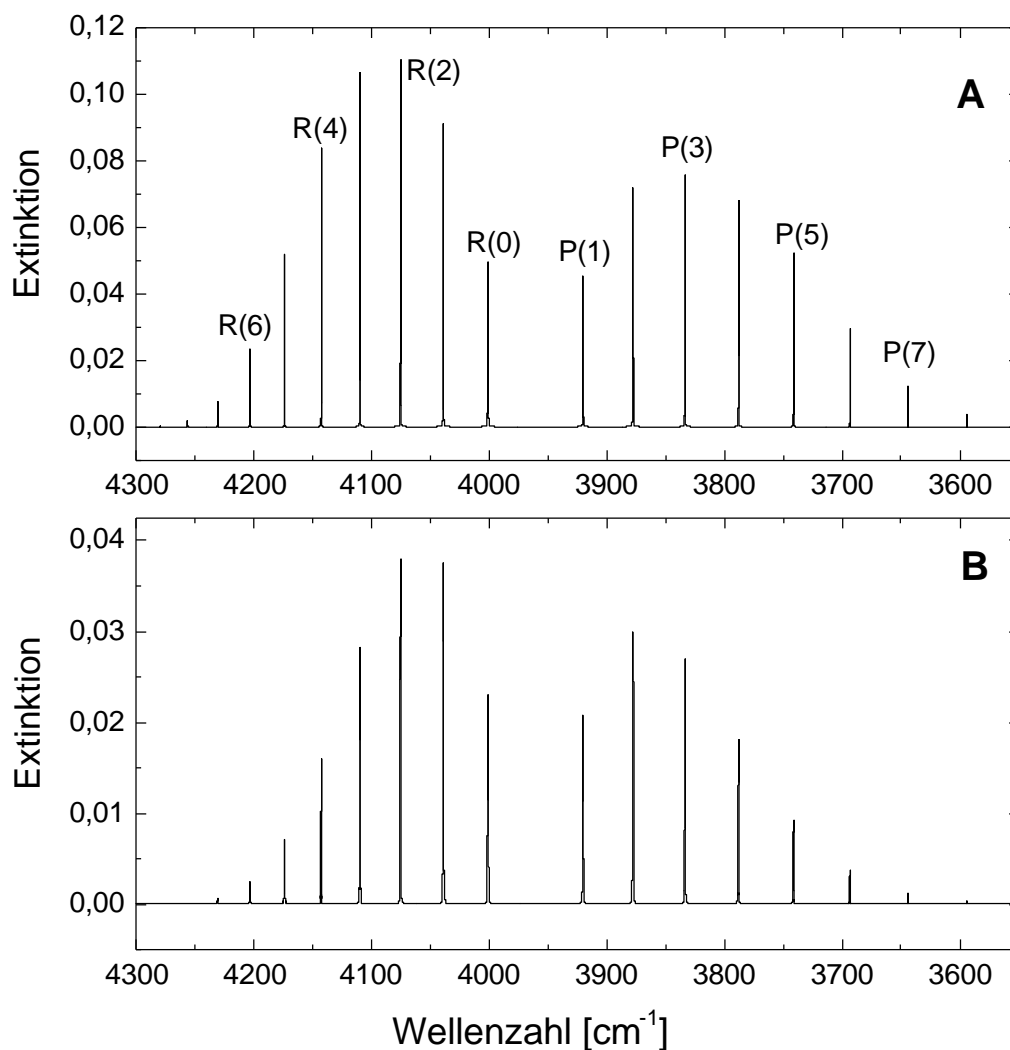


Abb. 18: Extinktionsspektrum von HF: **A** berechnet über HITRAN96 (Volumenanteil 100 ppmv, atmosphärischer Gesamtdruck: 1013 hPa, optische Weglänge 10 cm); **B** Spektren nach sinc²-Faltung (entspricht einer Dreiecksapodisation der Fourier-transformierten des Transmissionsspektrums, spektrale Auflösung 0,5 cm⁻¹).

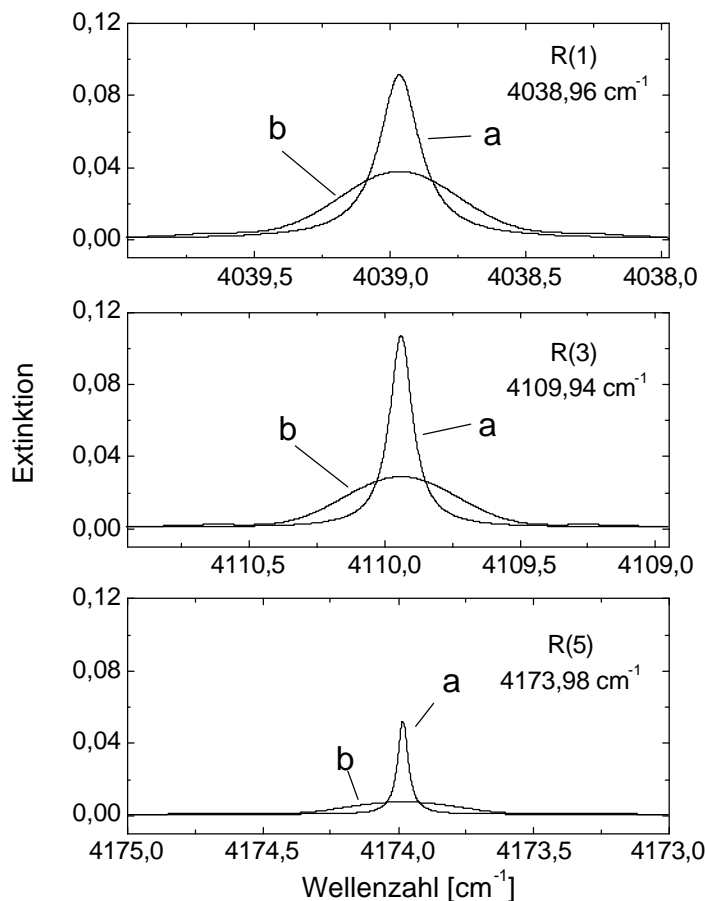


Abb. 19: Unterschiedliche Linien aus dem R-Zweig eines HF-Spektrums (Bedingungen wie in Abb. 18), jeweils gezeigt mit der wahren Linienhalbwertsbreite (a) und nach Faltung mit der sinc²-Funktion (b; entspricht einer Dreiecksapodisation der Fourier-transformierten) für eine spektrale Auflösung von 0,5 cm⁻¹.

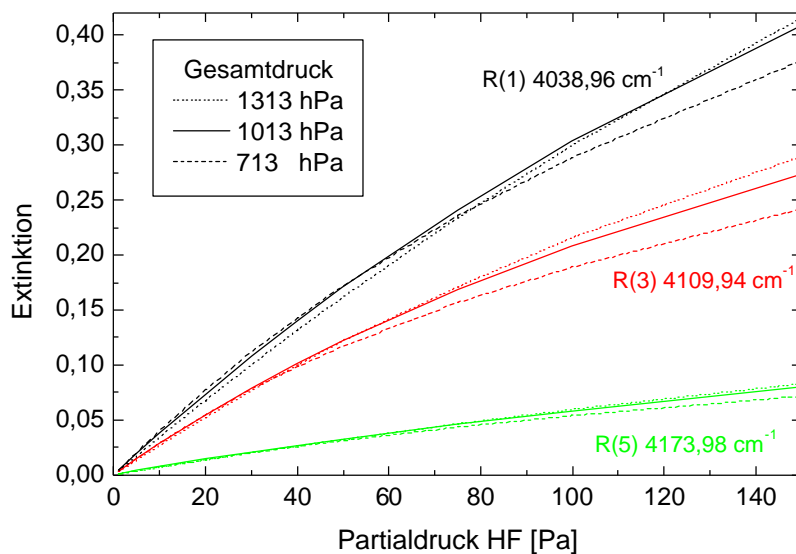


Abb. 20: Abhängigkeit der durch Faltung mit einer sinc²-Funktion (spektrale Auflösung 0,5 cm⁻¹) resultierenden maximalen Extinktion von drei ausgewählten Absorptionslinien des HF bei verschiedenen Partialdrücken (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100 und 150 Pa) und variierten atmosphärischen Gesamtdrücken.

In Abbildung 20 sind die Maxima der R-Zweiglinien R(1), R(3) und R(5) nach der Faltung mit einer sinc^2 -Funktion in Abhängigkeit von verschiedenen Partialdrücken bei Variation des Gesamtdruckes dargestellt. Deutlich ist eine Zunahme der Nichtlinearität mit steigendem Partialdruck zu erkennen. Bei einem niedrigen Partialdruck von 10 Pa und einem Gesamtdruck von 713 hPa liegt die Extinktion z.B. für R(3) bei 0,028 Extinktionseinheiten. Für einen Gesamtdruck von 1313 hPa liegt sie bei 0,027 Extinktionseinheiten. Dagegen kehrt sich dieses Verhältnis für höhere Partialdrücke, wie z.B. 100 Pa, um. Hier liegen die Extinktionseinheiten bei einem Gesamtdruck von 713 hPa bei 0,189 und für einen Gesamtdruck von 1313 hPa bei 0,216. Bei geringen Partialdrücken und damit verbundenen niedrigen Extinktionswerten spielen die Abweichungen von der Linearität noch keine so große Rolle.

Zur Erklärung des Sachverhaltes ist zu erläutern, daß bei hohen Partialdrücken die wahre Extinktion aufgrund der geringeren Linienhalbwertsbreite bei einem Gesamtdruck von 713 hPa größer ist als bei 1313 hPa, daher werden auch die Nichtlinearitätseffekte durch die Faltung mit der instrumentellen Linienfunktion deutlich größer. Als Referenzspektrum wurde aus diesem Grund ein HF Spektrum mit einem Partialdruck von nur 10 Pa bei einem Gesamtdruck von 1013 hPa verwendet. Hierbei wird, wenn man zur Auswertung der Absorptionslinie R(3) die Gültigkeit des linearen *Lambert-Beer'schen* Gesetzes zugrundelegt, ein Fehler von 10 % für einen Partialdruck von 30 Pa und von 5% für einen Partialdruck von 20 Pa gemacht. Diese Fehlerabschätzung betrifft ausschließlich die Ergebnisse aus Teilentladungsexperimenten, da hier sehr hohe HF-Konzentrationen gemessen wurden. Daher sollten für weitere Experimente, bei denen hohe HF-Konzentrationen zu erwarten sind, ein nichtlineares Kalibriermodell für die Auswertung verwendet oder kürzere optische Schichtdicken vorgegeben werden.

3.5.2 Multivariate Kalibrationen mittels Least-Squares Algorithmus

Im folgenden wird eine Spektrenauswertungsmethode vorgestellt, die auf der Summe der kleinsten Anpassungsquadrate basiert. Vielfach wird im Englischen diese Strategie als Classical Least-Squares (CLS) bezeichnet. Das gemessene Gemischextinktionsspektrum \mathbf{a} , dargestellt als Vektor mit n Wellenzahlen, setzt sich aus der Linearkombination einzelner normierter Extinktionsspektren der enthaltenen Komponenten \mathbf{k}_i und einem Anteil \mathbf{e} zusammen (m Komponentenanzahl). Der zusätzliche Fehlervektor \mathbf{e} berücksichtigt hierbei Modellabweichungen und Rauschanteile in \mathbf{a} . Die multiplikativen Faktoren c_i entsprechen den Konzentrationen der jeweiligen Komponenten im Gemisch. Für die Referenzspektren wird angenom-

men, daß für sie die Stoffe in einer normierten Konzentration vorliegen. Das sich hierfür ergebende lineare Gleichungssystem läßt sich in Matrixschreibweise folgendermaßen formulieren:

$$\mathbf{a} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} + \mathbf{e}$$

oder detailliert wie folgt darstellen (Matrix \mathbf{K} setzt sich aus den Spaltenvektoren der Komponentenspektren \mathbf{k}_i zusammen).

$$\begin{pmatrix} a(I_1) \\ \vdots \\ a(I_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1(I_1) & \cdots & k_m(I_1) \\ \vdots & & \vdots \\ k_1(I_n) & \cdots & k_m(I_n) \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e(I_1) \\ \vdots \\ e(I_n) \end{pmatrix}$$

Durch den Abweichungsterm \mathbf{e} kann das Gleichungssystem nur näherungsweise gelöst werden. Das Spektrum, das nach Subtraktion der Referenzspektren, diese multipliziert mit den durch die Anpassung erhaltenen Koeffizienten, vom gemessenen Extinktionsspektrum resultiert, wird Residuum genannt.

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Classical Least-Squares, CLS) läßt sich ein Schätzwert für die Konzentrationen berechnen.

$$\mathbf{c}_{\text{opt}} = (\mathbf{K}^T \cdot \mathbf{K})^{-1} \cdot \mathbf{K}^T \cdot \mathbf{a}$$

Dabei ist \mathbf{K}^T die transponierte Matrix der Komponentenspektren. Voraussetzung für diese Lösung ist, dass die Anzahl der betrachteten Wellenlängen größer ist als die Anzahl der zube-stimmenden Komponenten im Gemisch [80], [81].

Neuere Entwicklungen haben zu einem CLS Algorithmus geführt, bei dem es nicht mehr unbedingt notwendig ist, alle zum Gemischspektrum beitragenden spektralen Komponenten zu kennen [82]. Bei Überlappung der Spektren von solch fehlenden Komponenten mit denen der anderen sind nämlich beachtliche systematische Fehler im Falle des klassischen Algorithmus zu erwarten. Es kann somit zu einer erheblichen Reduzierung des systematischen Fehlers führen, wenn die unbekannten Komponenten direkt durch den Algorithmus oder in einem späteren Schritt entsprechend berücksichtigt werden können. Ein solches Problem trat bei unserer Spektrenauswertung für die Komponente S_2F_{10} auf. In ersten Modellen war diese nicht berücksichtigt worden, aufgrund des spektralen Residuums konnte die Komponente allerdings identifiziert und bei der Modellierung mitberücksichtigt werden [83].

3.5.3 Multivariate Kalibrationen mittels Partial Least-Squares Algorithmus

Im Gegensatz zum klassischen Modell ist es beim inversen PLS-Modell nicht erforderlich, alle Komponenten, die zum auszuwertenden Spektrum beitragen, sowie deren Konzentrationen zu kennen. Es reicht aus, die Konzentration der zu kalibrierenden Komponente mit einer Referenzmethode zu bestimmen. Zur Kalibrierung wird in diesem Fall als Referenz eine größere Anzahl von Gemischspektren verwendet, die die zu erwartende Varianz von zukünftigen Spektren abdecken, bei denen Konzentrationsschätzungen mittels des aufgestellten Kalibriermodells vorgenommen werden sollen.

Grundlage der PLS-Kalibrierung ist ein inverses Regressionsmodell. Als Referenzspektren dienen i.a. Gemischextinktionsspektren, in welchen die Konzentrationen $c_{1,ref}$ bis $c_{m,ref}$ der interessierenden Komponente vorliegen. Die Daten werden in das folgende Gleichungssystem eingesetzt:

$$\mathbf{c} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{e}^*$$

$$\begin{pmatrix} c_{1,ref} \\ \vdots \\ c_{m,ref} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1(I_1) & \cdots & a_1(I_n) \\ \vdots & & \vdots \\ a_m(I_1) & \cdots & a_m(I_n) \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e_1 \\ \vdots \\ e_m \end{pmatrix}$$

Im Gegensatz zum klassischen Modell, in dem die Konzentrationen aller Komponenten einer Probe bekannt sind, enthält $c_{i,ref}$ nur die Konzentration einer Komponente i in dem jeweiligen Kalibrierspektrum. In diesem Modell ist \mathbf{e}^* der Fehler der Referenzmessung, und stellt nicht wie im klassischen Modell das spektrale Rauschen dar.

Aus obiger Gleichung kann der Regressionsvektor \mathbf{b} berechnet werden. Das inverse Modell läßt sich formal auch nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auflösen:

$$\mathbf{b}_{LS} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{c}$$

Bei der Lösung dieser Gleichung ist es jedoch wichtig, daß $\mathbf{A}^T \mathbf{A}$ invertierbar ist. Da sich die Konzentrationen der Komponenten von einem Spektrum zum nächsten aber oft nur wenig voneinander unterscheiden, kann die Matrix der Probenspektren durch die Ähnlichkeit, die eine hohe lineare Abhängigkeit untereinander impliziert, fast singulär werden, womit die Matrixinvertierung problematisch wird. Mit Hilfe der PLS-Methode, bei der für die Matrix \mathbf{A} eine Faktorzerlegung stattfindet, wird der Rang der Matrix \mathbf{A} reduziert, um zu einer numerisch stabilen Lösung zu kommen. Auf der anderen Seite nimmt der systematische Fehler der

Regressionsvektorschätzung mit abnehmenden Rang zu. Es ist somit möglich, die bei einer Least-Squares Lösung auftretende extreme Varianz der Regressionsvektorschätzung auf Kosten eines kleinen systematischen Fehlers zu verringern, die dann in nicht-erwartungstreuen Schätzungen resultieren. Mit einer rangoptimierten Inversen der Matrix \mathbf{A}_{PLS} kann ein geeigneter Regressionsvektor \mathbf{b}_{PLS} berechnet werden.:

$$\mathbf{b}_{\text{PLS},r} = \mathbf{A}_{\text{PLS},r}^{\text{inv}} \mathbf{c}$$

Der Index r gibt den Rang der Matrix \mathbf{A}_{PLS} an, und dieser ist identisch mit der Anzahl der zur Matrixinvertierung herangezogenen PLS-Faktoren. Die Skalarmultiplikation des Probenpektrums mit dem Regressionsvektor (nach Berücksichtigung der zur Kalibrierung vorgenommenen Datenzentrierung) ergibt die geschätzte Konzentration ($c_i = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_{\text{PLS},r}$). Das Kriterium bei der Suche nach der optimalen Schätzung für den Regressionsvektor ist der mittlere quadratische Vorhersagefehler (Standard Error of Prediction, SEP). Für die Berechnung des SEP wird häufig ein vom Kalibrationsdatensatz unabhängiger Validierungsdatensatz verwendet. Die Konzentrationen $c_{i,V}$ der gesuchten Komponente in den Validierungs-Proben werden ebenfalls mit der Referenzmethode gemessen.

$$\text{SEP}_r = \sqrt{\frac{1}{s} \sum (\mathbf{c}_{i,V} - \mathbf{a}_{i,V} * \mathbf{b}_{\text{PLS},r})^2}$$

Mit der Variablen s wird die Anzahl der Validierungsproben bezeichnet.

In der Praxis wird der Kalibrationsdatensatz in zwei Teile aufgeteilt. Der erste Teil wird zur Modellbildung verwendet, mit Hilfe des zweiten Teils wird der SEP berechnet. Es bietet sich an, jeweils ein Spektrum aus dem Datensatz herauszunehmen, aus den restlichen Spektren ein Kalibriermodell zu erstellen und damit für das einzelne Spektrum die Konzentration vorherzusagen. Anschließend wird das Spektrum wieder zum Datensatz hinzugefügt und das nächste Spektrum entfernt (sogenannte Kreuz-Validierung). Nachdem auf diese Weise für alle Spektren die Konzentrationen vorhergesagt worden sind, wird der SEP berechnet. Diese Strategie wird als leave-one-out Methode bezeichnet. Analog können beispielsweise auch fünf Standards oder mehr gleichzeitig zum Testen des Kalibriermodells verwendet werden. Durch die gezielte Reduzierung des Kalibrationsdatensatzes lassen sich auch Aussagen zur Robustheit der Kalibriermodelle und zur Güte der Kalibrierdaten machen.

Aufgrund der uns vorliegenden *a priori*-Informationen zu den sinnvollerweise zu benutzenden Spektralbereichen liefert der hier eingesetzte PLS-Algorithmus bereits effiziente und robuste Kalibrationsmodelle. Eine weitergehende Variablenselektion kann mit dem von Heise und Bittner [84] entwickelten Algorithmus auch automatisiert unter Verwendung des minimalen Vorhersagefehlers erfolgen. Dies hat den Vorteil, daß die Auswahl selbst einer kleinen Anzahl von Variablen nur eine geringe Verschlechterung des Vorhersagefehlers im Vergleich zu auf breiten Wellenzahlbereichen basierenden Kalibriermodellen zur Folge hat. Die hier verwendete Strategie wählt die Wellenlängen aus, die die Extremwerte des Regressionsvektors darstellen. Die Absolutwerte der Maxima und Minima werden der Größe nach sortiert. Im nächsten Schritt werden die Wellenlängen beginnend mit den größten Extremwerten paarweise (jeweils ein Regressionsvektorminimum und –maximum) für die Kalibration ausgewählt. Speziell zur Wellenlängenselektion sind in der Literatur umfangreiche Studien publiziert worden, siehe z.B. [85], [86]. Algorithmen zur Wellenlängenselektion sind kürzlich in der Literatur von McShane et al. [87] oder von Norgaard et al. [88] beschrieben worden. Aufgrund der bekannten Transmissionsfenster und der Lage der Absorptionsbanden der zu untersuchenden Nebenprodukte war eine weitergehende Wellenlängenselektion nicht notwendig, wenn auf die oben beschriebene Strategie der Wellenlängenauswahl nach Heise und Bittner [84] für unsere Untersuchungen zurückgegriffen wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Einflüsse von verschiedenen Entladungsarten und Elektrodenmaterialien auf die Bildung von Nebenprodukten aus Schwefelhexafluorid diskutiert und die Ergebnisse der Experimente dargestellt. Bei der im Labor vorzunehmenden Nachbildung von Entladungen in gasisolierten Schaltanlagen ist aufgrund von deren beträchtlichen Abmessungen ein reduzierter Versuchsaufbau erforderlich. Dieser soll die Erzeugung von Entladungen mit Eigenschaften ähnlich denen in Schaltanlagen ermöglichen und mit geeigneten Meßeinrichtungen zur Charakterisierung der erzeugten Entladungen ausgestattet sein.

4.1 Versuchsaufbau der Entladungsexperimente

Ein Versuchsaufbau zur Erzeugung von Entladungen in SF_6 besteht im wesentlichen aus einer gasdichten Entladungskammer mit zwei Elektroden. Eine senkrechte Anordnung der beiden Elektroden beinhaltet den Anschluß der oberen Elektrode an die Versorgungsspannung mittels einer Hochspannungsdurchführung. Diese Durchführung ist aus Teflon gefertigt. Insbesondere im Bereich der Durchführung sind aufgrund der hohen Betriebsfeldstärke Ecken oder Kanten zu vermeiden, an welchen es im Betrieb zu unerwünschten Teilentladungen kommen könnte. Die weiteren Kammerbauteile sind aus Stahl der Sorte St 1.4301 gefertigt, einem schwefelfreien Edelstahl. Die Entwicklung des gewählten Aufbaus wurde von Held et al. [89] ausführlich beschrieben. Die in Abbildung 21 dargestellte Entladungskammer kann sowohl für Teilentladungen, wie auch - nach einem Wechsel der vergrößert dargestellten Oberelektrode - für Funkenentladungen genutzt werden. Das innere Volumen der Entladungskammer beträgt 350 ml. Der maximale Betriebsdruck für Entladungsexperimente liegt bei 400 kPa. Die Entladungskammer samt Hochspannungsbauteilen ist in einem speziellen Faradaykäfig im Hochspannungslabor des ISAS aufgestellt. Zur Sicherheit der Mitarbeiter wurden Schutzmaßnahmen sowohl bezüglich der Hochspannung als auch der Gasabführung getroffen. Um reproduzierbare Versuchsbedingungen für die verschiedenen Experimente zu erhalten, ist eine Vorbereitung der Kammer immer nach dem gleichen Schema erfolgt (siehe Anhang Tabelle 1).

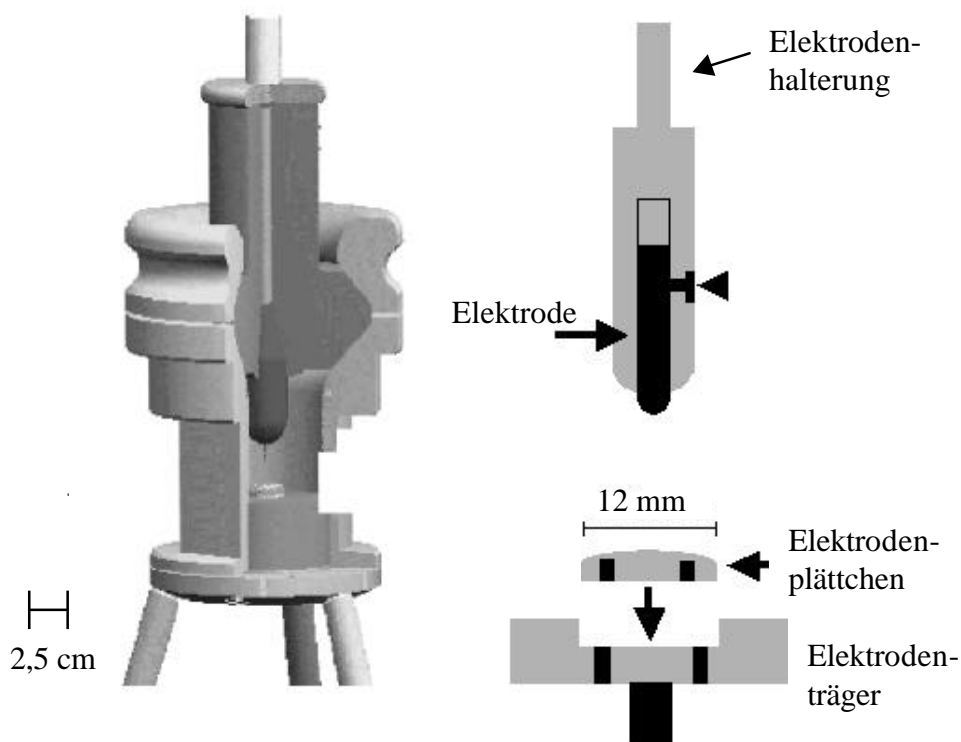


Abb. 21: Schnittzeichnung der Entladungskammer mit Elektroden für Teilentladungen mit Spitze-Platte Anordnung; Vergrößert dargestellt ist rechts eine Oberelektrode für Funken-experimente sowie die für beide Arten von Experimenten verwendete Gegenelektrode mit austauschbaren Plättchen. Die jeweiligen Elektrodenhalterungen sind aus Edelstahl gefertigt.

4.2 Teilentladungsexperimente

Die Teilentladungsexperimente wurden alle mit einer Spitze-Platte Anordnung durchgeführt, wobei die Spitze aus einer handelsüblichen Nähnadel aus Edelstahl bestand. Die Nadel wurde vor dem Einbau in die Entladungskammer mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht, um sicherzustellen, daß die Spitze der Nadel einwandfrei war. Eine entsprechende unbenutzte Nadel ist in Abbildung 22 dargestellt. In Abbildung 23 ist im Gegensatz dazu eine Nadel nach einem 24 h Teilentladungsexperiment abgebildet. Als Gegenelektrode diente ein auswechselbares Metallplättchen aus Kupfer bzw. Aluminium, Silber oder Wolfram mit einer Mindestreinheit von 99,9% oder einer Wolfram/Kupfer-Legierung mit einem Massenverhältnis 72:28.

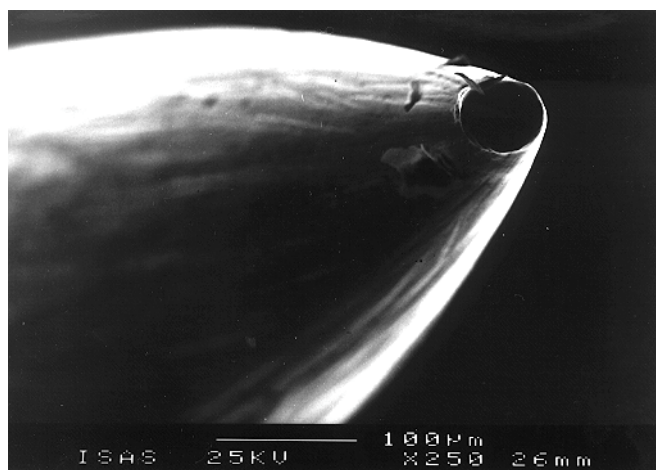


Abb. 22: Unbenutzte Nadel für die Durchführung von Teilentladungsexperimenten (die Vergrößerung ist mit dem Maßstab für 100 µm am unteren Bildrand angegeben).

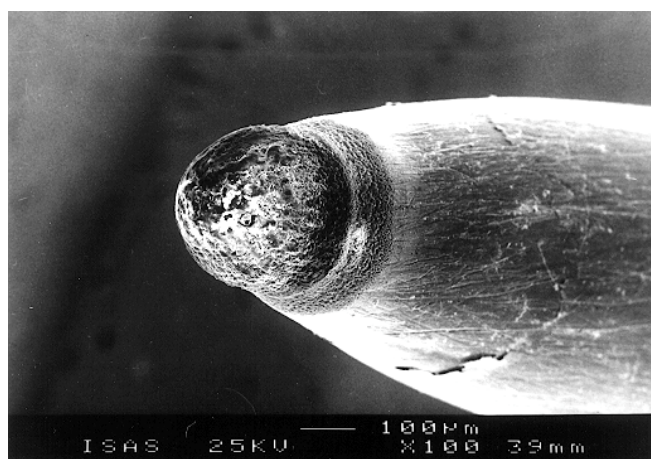


Abb. 23: Nadel nach einem Teilentladungsexperiment mit einer Dauer von 24 h (die Vergrößerung ist mit dem Maßstab für 100 µm am unteren Bildrand angegeben).

Bei den Teilentladungsexperimenten wurden je nach verwendetem Material der Gegenelektrode Messungen mit einer Dauer von einem Tag oder drei Tagen durchgeführt. Für Aluminium wurde eine zusätzliche Messung mit einer Dauer von 5 Tagen vorgenommen. Zusätzlich konnte bei diesen Experimenten die umgesetzte Energie aus Ladungsmessungen berechnet werden [57]. Bei Teilentladungen wurde pro Stunde eine Energie von ungefähr 0,7 mJ umgesetzt. Die Auswertung der Spektren zeigt, daß bei den Nebenprodukten im Gegensatz zu den bei Funkenexperimenten gebildeten Stoffen (Kapitel 4.3) insgesamt wesentlich

höhere Konzentrationen und vor allem auch SO_2 und HF nachgewiesen werden können [16]. Eine Übersicht zu den verschiedenen Experimenten ist in Tabelle 5 gegeben.

Tab. 5: Übersicht zu den Teilentladungsexperimenten mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien.

Material der Gegenelektrode	Experimentdauer	Elektrodenabstand [cm]	Gesamtenergie $\cdot 10^{-3}$ [J]
Al	5 Tage	1,20	86,3
Al	24 h	1,00	17,3
Al	2 Tage 21 h	1,06	48,6
Cu	2 Tage 22,5 h	1,15	50,7
Cu	23 h	1,16	16,5
Ag	2 Tage 21,5 h	1,04	58,8
Ag	24 h	1,03	14,2
W	2 Tage 23 h	1,02	57,1
W	24 h	1,05	13,2
W/Cu	3 Tage	1,01	53,3
W/Cu	24 h	1,15	19,8

Der auszuwertende Spektralbereich für die nach einem Teilentladungsexperiment gebildeten Nebenprodukte ist beispielhaft mit einem Differenzspektrum in Abbildung 24 dargestellt.

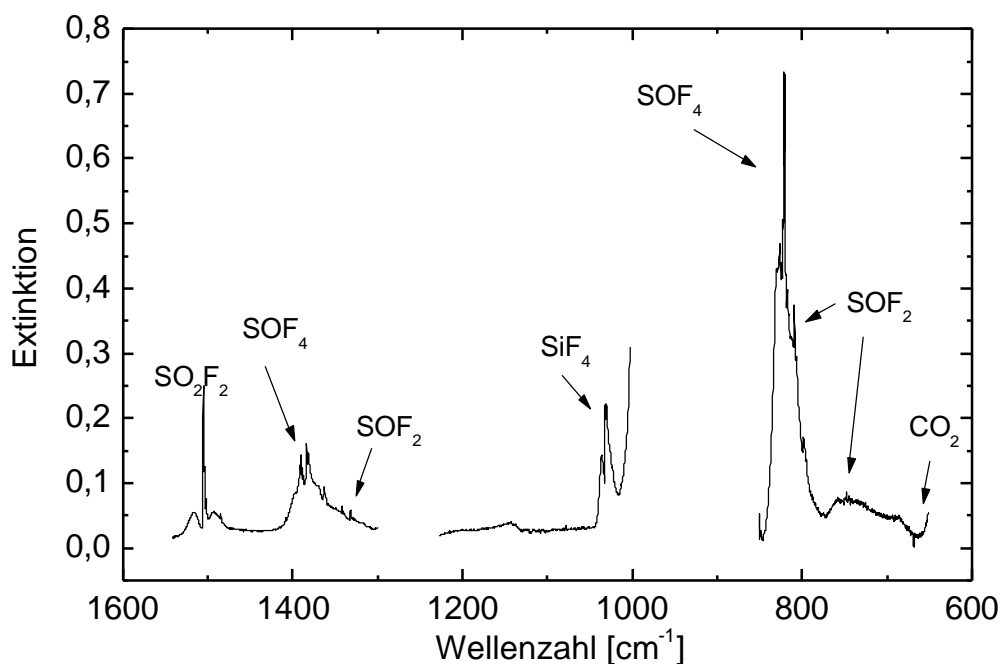


Abb. 24: Differenzspektrum von einer Gasprobe eines Teilentladungsexperimentes nach einer Dauer von einem Tag mit einer Energie von 16 mJ und einer Kupfergegenelektrode (aufgenommen mit einer 10 cm Transmissionsküvette bei einem Gasgesamtdruck von 695 hPa).

In den beiden folgenden Abbildungen 25 und 26 sind die Konzentrationen ausgewählter Nebenprodukte gegenübergestellt, die unter Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien bei Teilentladungen mit einer Dauer von jeweils einem bzw. drei Tagen entstanden waren. Die zugrunde liegenden IR-Spektren wurden mittels multivariatem CLS-Algorithmus für die Konzentrationsbestimmungen ausgewertet (s. Abschnitt 3.5.2).

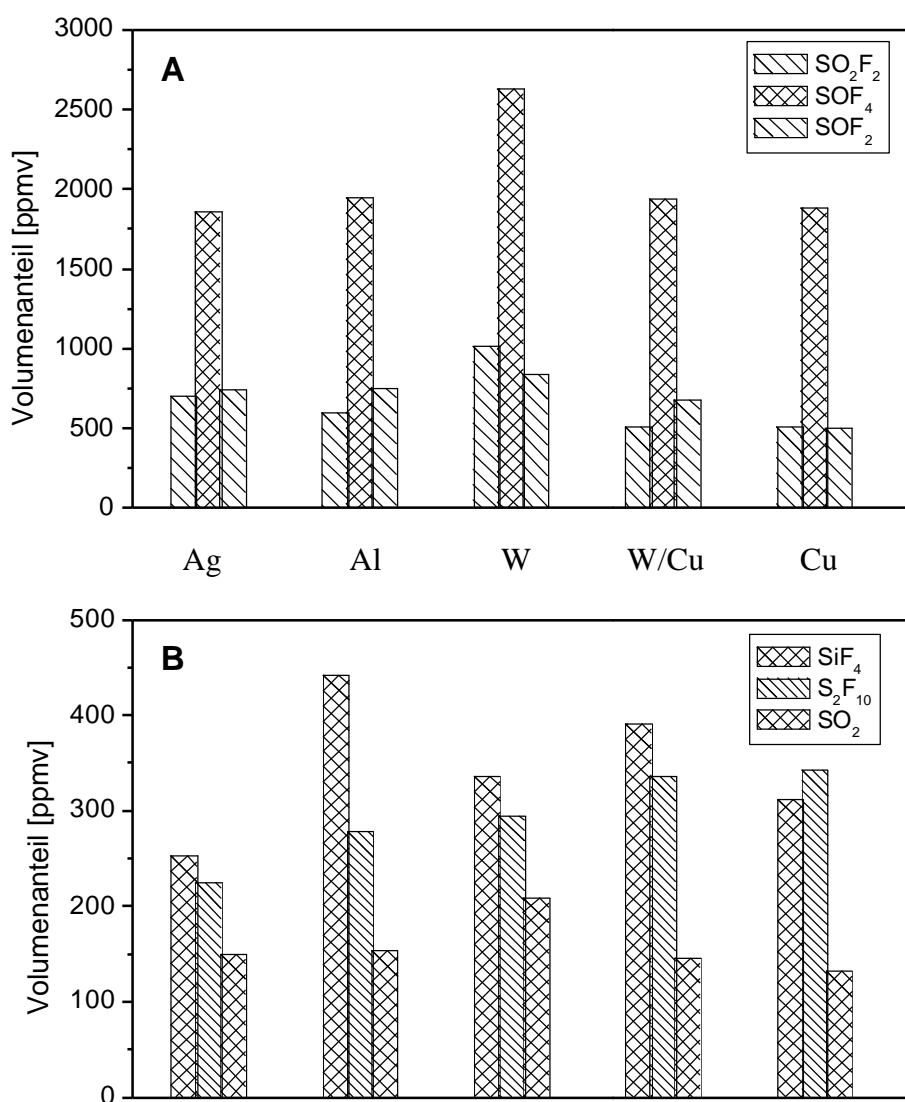


Abb. 25: Konzentrationen von Nebenprodukten des SF_6 , die durch Teilentladungen mit einer Gesamtenergie von ca. 16 mJ pro Experiment erhalten wurden (Dauer des Experimentes 24 h): **A** Produkte höherer Konzentration, **B** Produkte geringerer Konzentration. Alle Teilentladungsexperimente wurden mit einem SF_6 -Gesamtdruck von 250 kPa durchgeführt. Es wurden jeweils eine Stahlnadel als Elektrode, sowie unterschiedliche Materialien für die Gegenelektrode eingesetzt.

Hierbei zeigt sich deutlich, daß mit SOF_4 ein für Teilentladungen charakteristisches Nebenprodukt mit den höchsten Konzentrationen auftritt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bei den entsprechenden Reaktionen, wie sie für Teilentladungen in Tabelle 1 dargestellt sind, das SF_5 als häufigstes Fragment auftritt. Ebenso kann aus zwei SF_5 -Radikalen S_2F_{10} gebildet werden. Diesem Zersetzungsprodukt kommt eine besondere Bedeutung zu, da es eine sehr hohe Toxizität besitzt (siehe auch Tabelle 2). Bei den durchgeführten Messreihen konnte es nur in

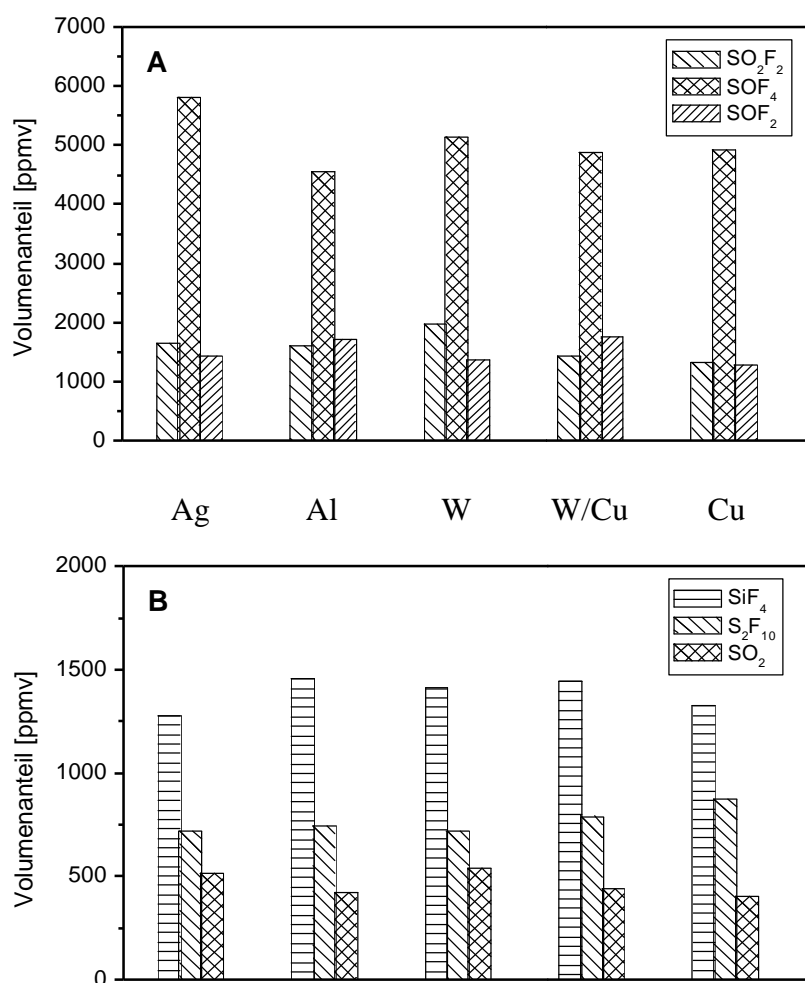


Abb. 26: Konzentrationen von Nebenprodukten des SF_6 , die durch Teilentladungen mit einer Gesamtenergie pro Experiment von ca. 54 mJ erhalten wurden (Dauer pro Experiment 3 Tage); **A** Produkte höherer Konzentration, **B** Produkte geringerer Konzentration. Alle Teilentladungs-experimente wurden mit einem SF_6 -Gesamtdruck von 250 kPa durchgeführt. Es wurden jeweils eine Stahlnadel als Elektrode, sowie unterschiedliche Materialien für die Gegenelektrode eingesetzt.

Teilentladungsexperimenten nachgewiesen werden. Bei den Experimenten ist kein signifikanter Einfluß der verwendeten Gegenelektrodenmaterialien erkennbar, so daß hier Mittelwerte mit den entsprechenden Standardabweichungen für die einzelnen Nebenprodukte in

Abhängigkeit von der Entladungsenergie angegeben werden können. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefaßt. Sie sind mit den in der Literatur kürzlich erneut beschriebenen Reaktionsmechanismen gut vereinbar [4], [90].

Aufgrund seiner Reaktivität ist für HF die Angabe eines Mittelwertes der Konzentration unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht sinnvoll, da die Streuung der gefundenen Werte sehr groß war. Der größte Volumenanteil von 595 ppmv für HF wurde bei einem Teilentladungsexperiment über 24 Stunden mit einer Gegenelektrode aus Silber und einer Gesamtenergie von 14,2 mJ gemessen.

Tab. 6: Mittelwerte und Standardabweichungen der Konzentrationen von Nebenprodukten, die bei Teilentladungsexperimenten mit einer Gesamtenergie von 16 mJ und einer Dauer von 1 Tag erhalten wurden (als Materialien kamen Ag, Cu, Al, Cu/W und W für die Gegenelektrode zum Einsatz, Anzahl der gemittelten Experimente N=5)

Nebenprodukt	Volumenanteile [ppmv]	Standardabweichung
SO _F ₂	703	114
SO _F ₄	2050	290
SO ₂ F ₂	666	187
SO ₂	158	26
S ₂ F ₁₀	295	43
SiF ₄	347	65

Tab. 7: Mittelwerte und Standardabweichungen der Konzentrationen von Nebenprodukten, die bei Teilentladungsexperimenten mit einer Gesamtenergie von 54 mJ und einer Dauer von 3 Tagen erhalten wurden (als Materialien kamen Ag, Cu, Al, Cu/W und W für die Gegenelektrode zum Einsatz, Anzahl der gemittelten Experimente N=5)

Nebenprodukt	Volumenanteile [ppmv]	Standardabweichung
SO _F ₂	1499	212
SO _F ₄	5064	466
SO ₂ F ₂	1596	242
SO ₂	462	59
S ₂ F ₁₀	769	66
SiF ₄	1382	77

Aus dem Vergleich der erhaltenen Konzentrationen aus den Messungen für Experimente über einen Tag, mit denen über drei Tage ergibt sich im Mittel ein Faktor von 2,5 für die Bil-

dungsraten der ausgewerteten Komponenten mit Ausnahme von SiF_4 , wenn die Ergebnisse der 24 h-Experimente als Basis herangezogen werden. Ein Faktor von 3,3 resultiert, wenn die umgesetzten Energien betrachtet werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß aufgrund der Experimentdauer über drei Tage Oberflächenreaktionen und die Hydrolyse einiger Nebenprodukte der Bildungsrate entgegenwirken. Die deutlich höhere Konzentration von SiF_4 nach Teilentladungen über drei Tage könnte durch stärkere Freisetzung dieser Substanz durch Oberflächenreaktionen von HF mit im Edelstahl der Kammer vorliegenden Silicium bedingt sein.

4.3 Funkenexperimente

Es wurden insgesamt drei Untersuchungsreihen mit Funken durchgeführt. Für die ersten Funkenexperimente wurden als Elektrodenmaterialien entweder Aluminium, Kupfer oder Silber verwendet. Der Aufbau mit den entsprechenden Hochspannungsbauteilen für die Entladungsexperimente führte zu einer Energie von 0,15 Joule pro Funken. Bei den Experimenten wurden jeweils SF_6 -Drücke von 250 und 300 kPa pro Funkenexperiment verwendet. Weitere Experimente wurden bei einer Energie von 1 J pro Funken durchgeführt. Ein Differenzspektrum nach Subtraktion der SF_6 -Absorptionsbanden ist in Abbildung 27 für eine Gasprobe nach Durchführung eines solchen Experimentes gezeigt.

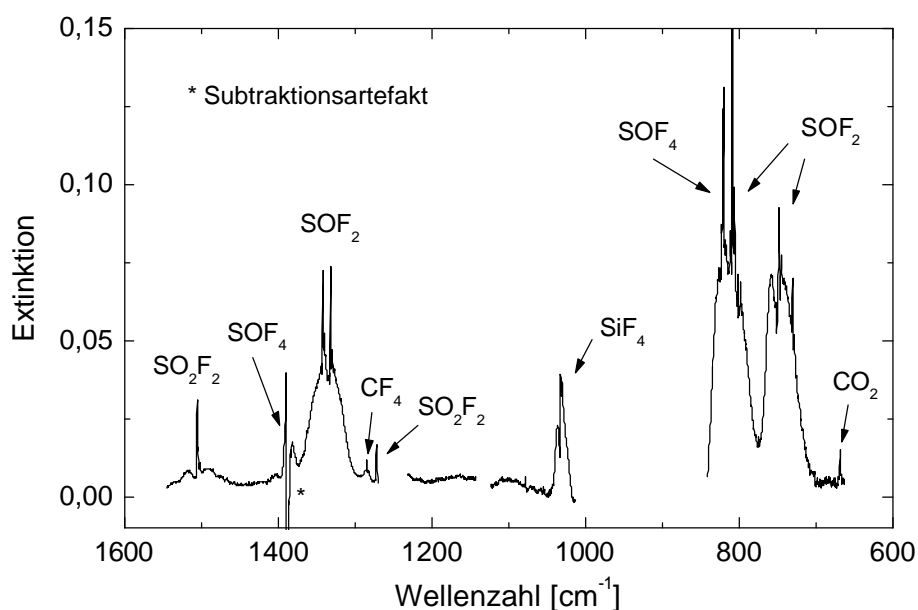


Abb. 27: Differenzspektrum nach einem Experiment mit 3000 Funken mit einer Energie von 1 J/Funken und Kupfer als Elektrodenmaterial mit 250 kPa SF_6 -Gesamtdruck in der Entladungskammer (aufgenommen mit einer 10 cm Transmissionsküvette bei einem Gasgesamtdruck von 862 hPa).

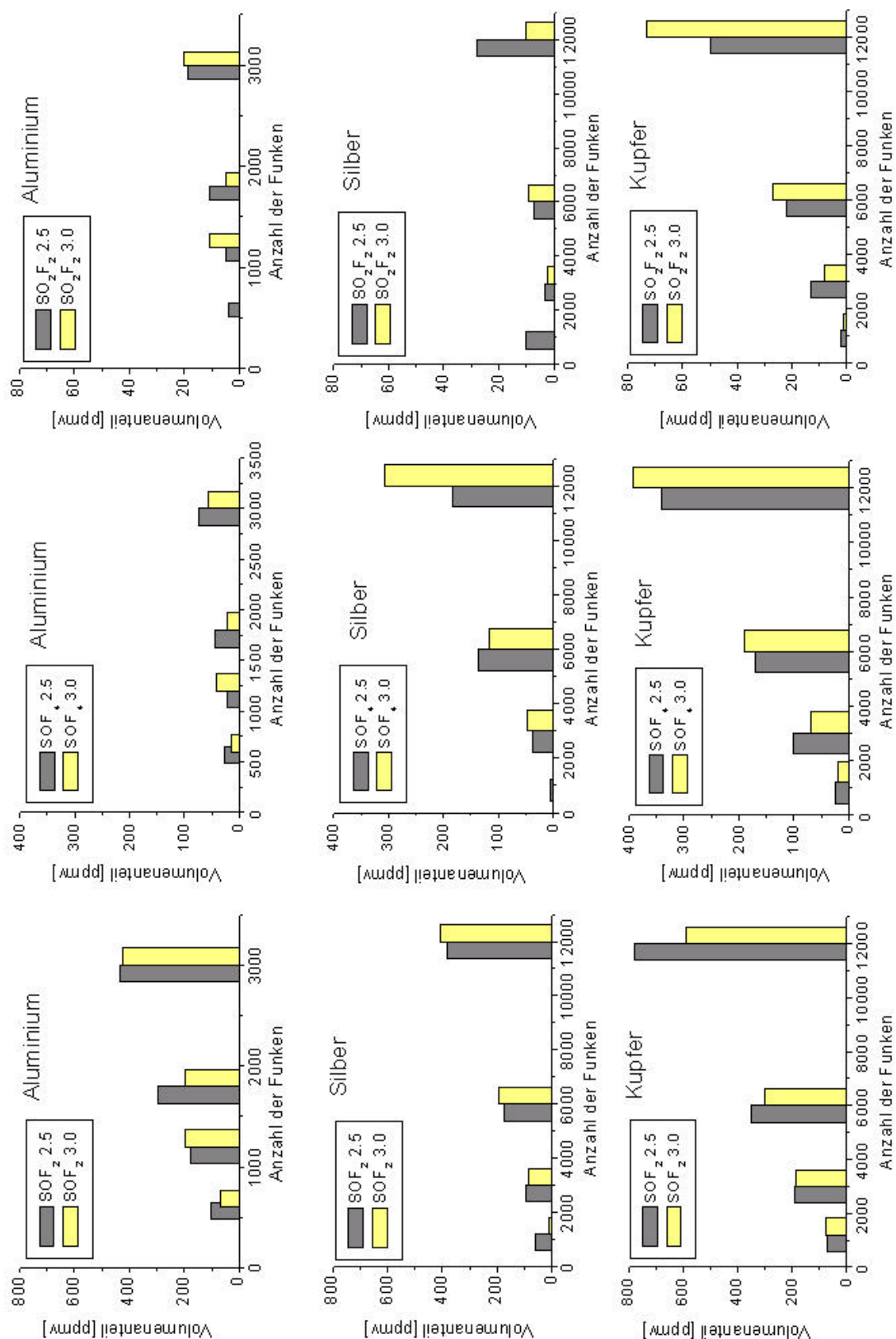


Abb. 28: Vergleich der Volumenanteile der Hauptkomponenten in SF₆-Gasproben nach Funkenexperimenten mit geringer Energie (0,15 J/Funken) für die Elektrodenmaterialien Aluminium, Silber und Kupfer, jeweils für einen SF₆-Druck in der Entladungskammer von 250 bzw. 300 kPa, in Abhängigkeit von der Anzahl der Funken.

Die Ergebnisse der Auswertung der Experimente mit niedrigen Funkenenergien sind in Abbildung 28 für die Nebenprodukte SOF_2 , SOF_4 und SO_2F_2 gezeigt. Hierbei ist kein Trend für eine Abhängigkeit vom Druck des Isoliergases zu erkennen. Bei der Übersicht sind Experimente für Aluminium nur mit einer maximalen Funkenanzahl von 3000 dargestellt. Eine größere Funkenanzahl war unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht möglich, da eine Passivierung der Aluminiumoberfläche durch AlF_3 stattfand. Eine nähere Beschreibung für dieses Verhalten von Aluminium wird in Abschn. 4.5 gegeben, in dem auch Ergebnisse der Metalloberflächenanalytik vorgestellt werden. Der Volumenanteil von SOF_2 ist für Experimente mit Aluminiumelektroden wesentlich höher als bei vergleichbaren Experimenten mit Silber und Kupfer. Dieser Befund korreliert sehr gut mit Ergebnissen der Oberflächenanalytik (Abschn. 4.5). Ähnliche Resultate für die Bildung von SOF_2 und SF_4 unter Verwendung von Aluminium- und Kupferelektroden wurden von Pradayrol et al. [91] erhalten.

Konzentrationen für SOF_2 , SOF_4 und SO_2F_2 , die bei Funkenexperimenten mit Wolfram- und Wolfram/Kupfer-Elektroden erhalten wurden, sind in Abbildung 29 dargestellt. Diese Messreihe ist als Ergänzung zu den oben genannten Untersuchungen durchgeführt worden, da diese Materialien hauptsächlich für die Kontaktflächen in Hochspannungsschaltern eingesetzt werden. Ein Vergleich der Elektrodenmaterialien Wolfram und Wolfram/Kupfer mit Aluminium bezüglich SOF_2 führt - unter gleichen Druck- und Entladungsbedingungen - zu einer um den Faktor 3 höheren Bildungsrate (siehe Abbildung 28). Auffällig bei Verwendung von Wolfram und Wolfram/Kupfer ist ein ähnliches Verhältnis der Volumenanteile für SOF_2 und SO_2F_2 zueinander. Dies steht im Gegensatz zum Fall des SOF_4 , da sich hier für Wolfram im Vergleich zu Wolfram/Kupfer als Gegenelektrodenmaterial jeweils unter gleichen Bedingungen eine geringere SOF_4 -Bildung zeigt, wie aus Abbildung 29 zu erkennen ist. Bei allen Funkenexperimenten mit Wolfram als Elektrodenmaterial konnte in der Gasphase kein Wolframhexafluorid (WF_6) nachgewiesen werden. Die stärkste Absorptionsbande von WF_6 im mittleren Infrarotbereich liegt bei 711 cm^{-1} , eine weitere ist im fernen Infrarot bei 258 cm^{-1} angegeben [49].

Für eine dritte Serie von Funkenexperimenten wurden als Elektrodenmaterialien Aluminium, Kupfer und Silber verwendet, wobei die Energie pro Funken ein Joule betrug. Die Volumenanteile sind für die Komponenten SOF_2 , SOF_4 und SO_2F_2 in Abbildung 30 gezeigt. Für alle Experimente wurde aufgrund der höheren Funkenenergie eine maximale Funkenanzahl von 3000 verwendet. Bei einer darüber hinausgehenden Zahl der Funken fand wiederum eine Passivierung der Aluminiumoberfläche durch AlF_3 statt. Eine besonders starke Materialab-

hängigkeit ist für den Volumenanteil von SOF_2 bei Verwendung von Aluminiumelektroden zu erkennen. Dieser ist nach 3000 Funken um den Faktor 5 höher als bei vergleichbaren Experimenten mit Silber und Kupfer. Dagegen findet man für SOF_4 für alle Elektrodenmaterialien in etwa gleiche Volumenanteile vor.

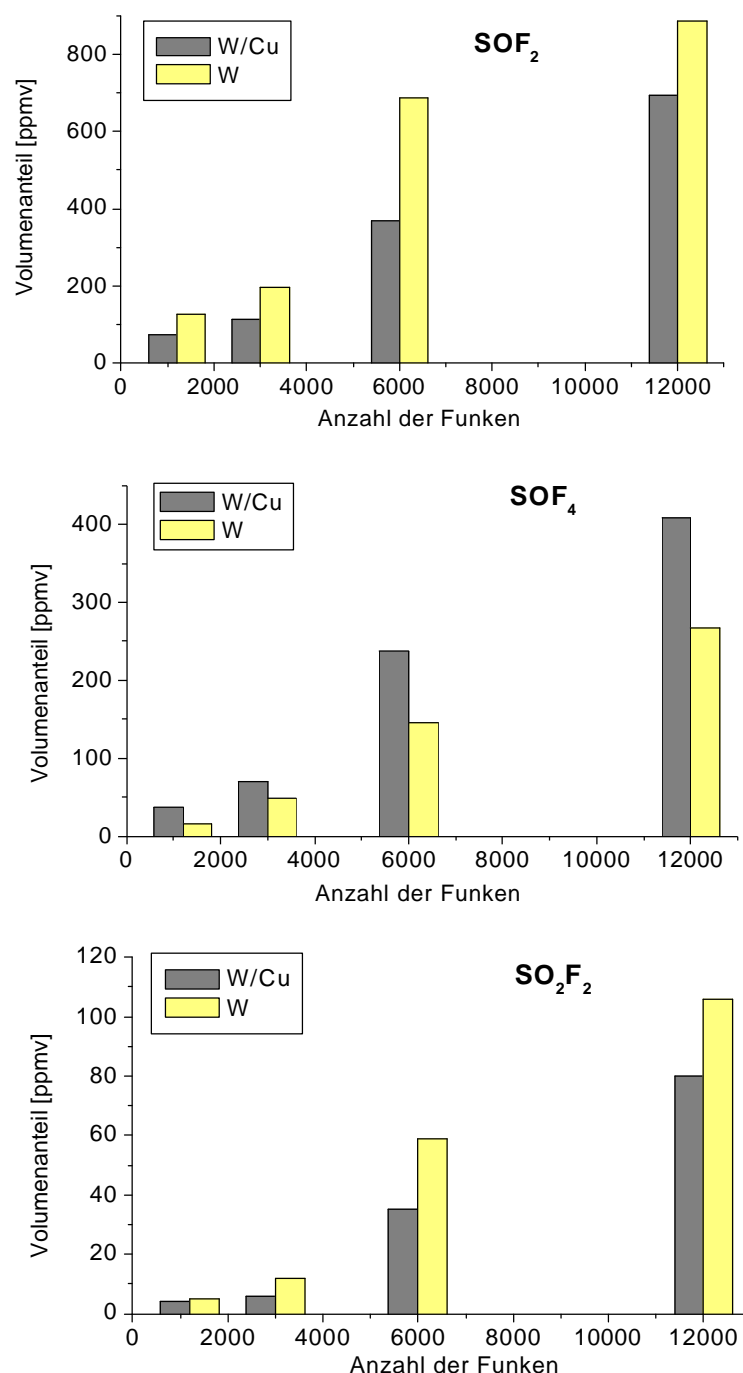


Abb. 29: Vergleich der Volumenanteile der Hauptkomponenten SOF_2 , SOF_4 und SO_2F_2 in SF_6 -Gasproben nach Funkenexperimenten mit der Energie von 0,15 J/Funken für die Elektrodenmaterialien Wolfram und eine Legierung aus Wolfram/Kupfer, jeweils für einen SF_6 -Gasdruck von 250 kPa in der Entladungskammer, in Abhängigkeit von der Anzahl der Funken.

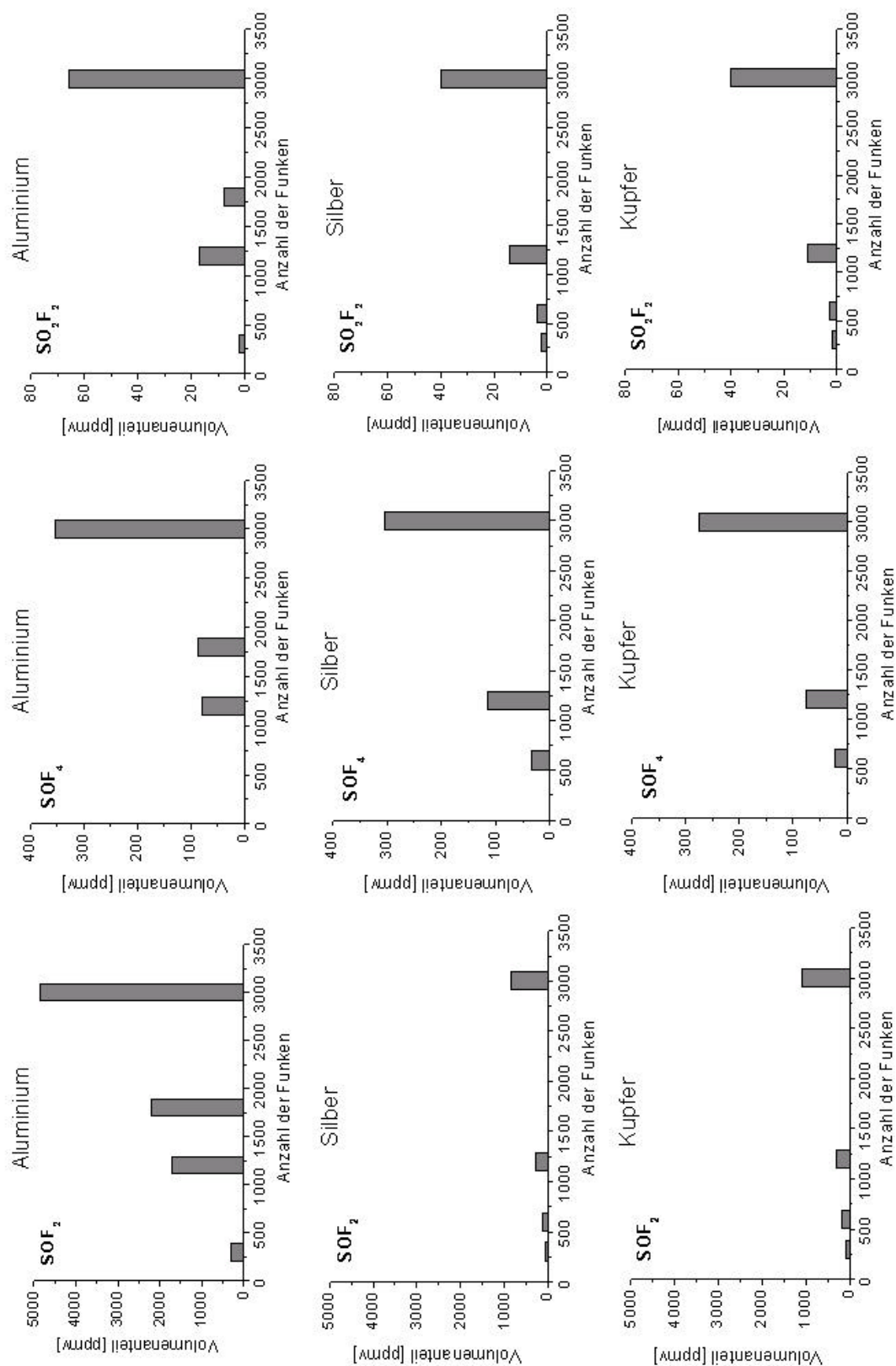


Abb. 30: Vergleich der Volumenanteile der Hauptkomponenten in SF_6 -Gasproben nach Funkenexperimenten mit hoher Energie (1 J/Funken) bei Verwendung von Elektrodenmaterialien aus Aluminium, Silber und Kupfer, jeweils für einen SF_6 -Gasdruck in der Entladungskammer von 250 kPa, in Abhängigkeit von der Anzahl der Funken.

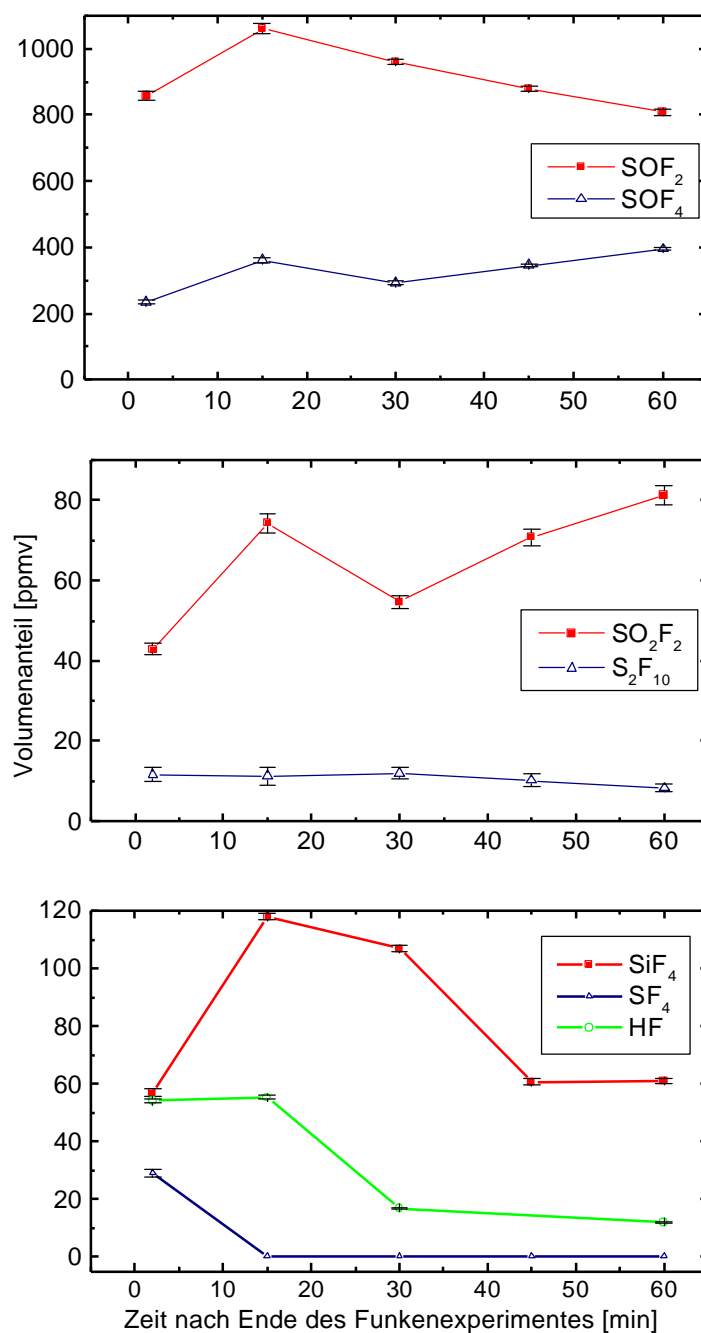


Abb. 31: Abhängigkeiten der Volumenanteile von Nebenprodukten in Bezug auf die Verweildauer des gestreuten SF_6 in der Entladungskammer nach Experimentende (Funkenenergie ca. 1 J/Funken bei einem SF_6 -Gasdruck in der Entladungskammer von 250 kPa; weitere Details, siehe Text).

Von besonderer Bedeutung ist die Stabilität der erzeugten Nebenprodukte in Abhängigkeit von der Standzeit des Gases in der Entladungskammer nach Ende der Funkenexperimente. Hierzu wurden Versuche mit einer Standzeit von bis zu einer Stunde nach Experimentende durchgeführt. Für alle Experimente wurden 3000 Funken bei einer Energie von 1 J/Funken sowie Kupfer als Elektrodenmaterial vorgegeben. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in

Abbildung 31 zusammengefaßt. Das obere Diagramm zeigt Veränderungen in den Konzentrationen der Hauptkomponenten SOF_2 und SOF_4 . Die Fehlerangaben sind jeweils für ein 95% Vertrauensintervall berechnet, das über die Standardabweichung der spektralen Residuen nach Anpassung der Spektren erhalten wird. Als allgemeiner Trend ist eine Abnahme von SOF_2 bei gleichzeitiger Zunahme von SOF_4 festzustellen. Die Bildung von SO_2F_2 ist u.a. das Ergebnis der Hydrolyse der letztgenannten Komponente (siehe mittleres Diagramm, Abbildung 31). Für S_2F_{10} ist eine leichte Abnahme festzustellen, da dieses Molekül in SF_6 und SF_4 zerfallen kann. Für die reaktiven Komponenten wie z.B. HF , SF_4 und SiF_4 ist die Betrachtung der Konzentrationswerte in Abhängigkeit von der Standzeit von besonderer Bedeutung (siehe Abbildung 31, unteres Bild). Die Bildung von SiF_4 überrascht, doch dessen Ursprung ist möglicherweise durch Herausätzen des Siliciums aus dem Edelstahl der Kammer zu erklären. Für die Kammer wurde ein Edelstahl (Typ 1.4301) mit einem Siliciumgehalt $< 1\%$ eingesetzt. Die Zunahme von SiF_4 ist gegenläufig zu der Entwicklung der beiden anderen noch gezeigten Komponenten HF und SF_4 . Aus den Untersuchungen zur Reaktivität der Nebenprodukte ist festzuhalten, daß der Zeitpunkt der Gasprobenahme eine wichtige Rolle spielt. Es empfiehlt sich daher eine möglichst schnelle oder *in-situ* Analyse, wenn die wahren Konzentrationen der hier vorgestellten Nebenprodukte nach Experimentende bestimmt werden sollen.

Bei den Funkenexperimenten kann SOF_2 eindeutig als Hauptkomponente identifiziert werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus den Teilentladungsexperimenten liegen alle Konzentrationen aber innerhalb einer Größenordnung, so daß eine Unterscheidung der Entladungsart anhand dieser Komponente nicht möglich ist. Anders verhält es sich für die Komponente SOF_4 : hier sind die Konzentrationen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen selbst bei Teilentladungsexperimenten mit einer Dauer eines Tages um den Faktor 5 höher als für Experimente mit der hier gewählten maximalen Funkenanzahl. Somit läßt sich für Gasproben mit einem sehr hohen Volumenanteil an SOF_4 im Vergleich zu anderen gemessenen Komponenten der Schluss ziehen, daß die Entladungen, die der Bildung der Nebenprodukte des Gases zugrunde liegen, als Teilentladungen zu identifizieren sind.

Die im vorherigen dargestellten Einzelergebnisse für Funkenexperimente werden hier nochmals im Zusammenhang betrachtet. Die Ergebnisse einer linearen Regression durch den Ursprung für die Volumenanteile der Hauptkomponenten gegen die Funkenanzahl aller durchgeführten Experimente sind für die verschiedenen Elektrodenmaterialien in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tab. 8: Konzentrationen von einigen Nebenprodukten, wie sie nach Funkenexperimenten mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien wie Al, Cu, Ag, W und W/Cu gemessen wurden; die Energie pro Funken betrug entweder 0,15 J oder 1,0 J pro Funken; die Regressionsergebnisse wurden auf 1000 Funken normiert; Volumen der Entladungskammer: 350 ml; SF₆-Gesamtdruck: 250 kPa; zur Umrechnung der Volumenanteile [ppmv] in die entsprechende molare Substanzmenge, die in der Entladungskammer produziert wurde, ist ein Umrechnungsfaktor von 0,0353 [μ mol / ppmv] erforderlich.

Nebenprodukt	Volumenanteil [ppmv]	Volumenanteil [ppmv]	Volumenanteil [ppmv]	Volumenanteil [ppmv]	Volumenanteil [ppmv]
0,15 J/Funken	Al	Ag	Cu	W	W/Cu
SO ₂ F ₂	149 \pm 5	31,5 \pm 1,2	63,3 \pm 1,6	81,3 \pm 9,4	57,5 \pm 2,7
SO ₂ F ₄	24,3 \pm 1,9	23,8 \pm 2,2	28,5 \pm 0,8	22,3 \pm 1,0	34,5 \pm 1,9
SO ₂ F ₂	6,1 \pm 0,4	2,1 \pm 0,4	4,1 \pm 0,2	8,8 \pm 0,7	6,3 \pm 0,6
1,0 J/Funken	Al	Ag	Cu		
SO ₂ F ₂	1503 \pm 99	273 \pm 10	348 \pm 22		
SO ₂ F ₄	95,2 \pm 18	98,5 \pm 7,1	84,9 \pm 9,0		
SO ₂ F ₂	17,0 \pm 4,3	12,8 \pm 0,8	12,5 \pm 1,2		

Die hieraus für höhere Funkenenergien ermittelten Produktionsraten (nmol/J) können mit den veröffentlichten Werten von Pradayrol et al. [91], die unter den Bedingungen von 3,6 J pro Funken bei Entladung eines Kondensators erhalten wurden, verglichen werden. Die Autoren verwenden für ihre Entladungskammer zwei unterschiedliche Vorbereitungsvarianten: Zum einen eine „very clean cell“ mit mehreren Ausheizungs- und Pumpzyklen sowie eine „clean cell“ Variante mit Evakuierung nur bis auf 1 Pa vor dem Befüllen der Entladungskammer, wodurch an den inneren Oberflächen der Entladungskammer noch adsorbiertes Wasser vorhanden ist. Diese zweite Variante entspricht den Bedingungen der Experimente, wie sie im ISAS durchgeführt wurden. Die Ergebnisse aus der Literatur [91], die für Aluminiumelektroden mit einer Konzentrationsbestimmung über Gaschromatographie erhalten wurden, stimmen hervorragend mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten überein. Die Produktionsraten der Nebenprodukte werden in nmol / J angegeben, wobei die Literaturwerte in Klammern zugefügt sind: SO₂F₂ 53,0 (49,8 einschließlich SF₄ Spuren), SO₂F₄ 3,36 und SO₂F₂ 0,6 die beiden letztgenannten Komponenten besitzen zusammen eine Bildungsrate von 3,96 (3,84). Für andere in dieser Arbeit untersuchte Elektrodenmaterialien sind in der Literatur keine Vergleichswerte für Produktionsraten verfügbar.

4.4 Spektrenauswertung mittels Partial Least-Squares

Das Ziel der in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen ist es, stabile statistische Kalibriermodelle für die verschiedenen untersuchten Nebenprodukte des SF_6 unter Berücksichtigung der beiden bereits beschriebenen Entladungsbedingungen zu erhalten, so daß Konzentrationsvorhersagen für Gasproben sowohl aus Funken- als auch aus Teilentladungsexperimenten über deren Spektren mit geringem rechnerischen Aufwand vorgenommen werden können. Von besonderer Bedeutung ist auch die Frage, welche Nachweisgrenzen mit den Kalibrationsmodellen für die einzelnen Komponenten erreicht werden können.

Eine Voraussetzung der multivariaten Kalibrierung ist die Spektrenaufnahme in einem breiten Spektralbereich. Dies erlaubt, anhand der erfaßten Information auch Ausreißer in der zur Kalibrierung zur Verfügung stehenden Probenpopulation zuverlässig zu erkennen. Neben der Erfassung von ausreißerverdächtigen Spektren, die beispielsweise durch Meßfehler, schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis oder spektrale Artefakte zustande kommen, können auch die Konzentrationsangaben, die durch die analytische Referenzmethode zur Verfügung gestellt werden, mit statistischen Kenngrößen getestet werden.

Dennoch ist es oft sinnvoll, nicht alle zur Verfügung stehenden Daten zu nutzen, sondern die Auswertung nur innerhalb bestimmter Spektralbereiche durchzuführen, um zu robusteren Kalibriermodellen zu kommen und bessere Vorhersage-Ergebnisse zu liefern. Hierbei sollten nur Bereiche mit relevanter Information bezüglich der Kalibrierkomponente in die Auswertung einfließen. Bei dieser Auswahl von spektralen Variablen steht als Entscheidungskriterium eine möglichst geringe Anzahl von Wellenlängen im Vordergrund. Die gezielte Auswahl spezieller Wellenlängen ist besonders für die Entwicklung von Kleinphotometern mit Filtern oder Laserdioden als Strahlungsquelle von Interesse. Für HF und die drei Hauptkomponenten SOF_2 , SOF_4 und SO_2F_2 werden die Ergebnisse im folgenden Kapitel ausführlicher abgehandelt. Für die anderen Komponenten sind Einzelheiten der analytischen Ergebnisse mit entsprechenden Abbildungen im Anhang 2 dargestellt.

In Abbildung 32A ist ein Spektrum von HF dargestellt, das durch Teilentladungen in SF_6 entstanden ist. Die quantitative Analyse des Spektrums kann in dem dargestellten Bereich ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden, da unter den vorkommenden Bedingungen nur Absorptionsbanden von Wasserdampf stören können. Die Rotationsfeinstruktur von dessen asymmetrischen O-H Valenzschwingung kann das Spektrum von HF unterhalb von 4000 cm^{-1} überlagern. Dies wird im unteren Spektrum in Abbildung 32A gezeigt, das nach einem

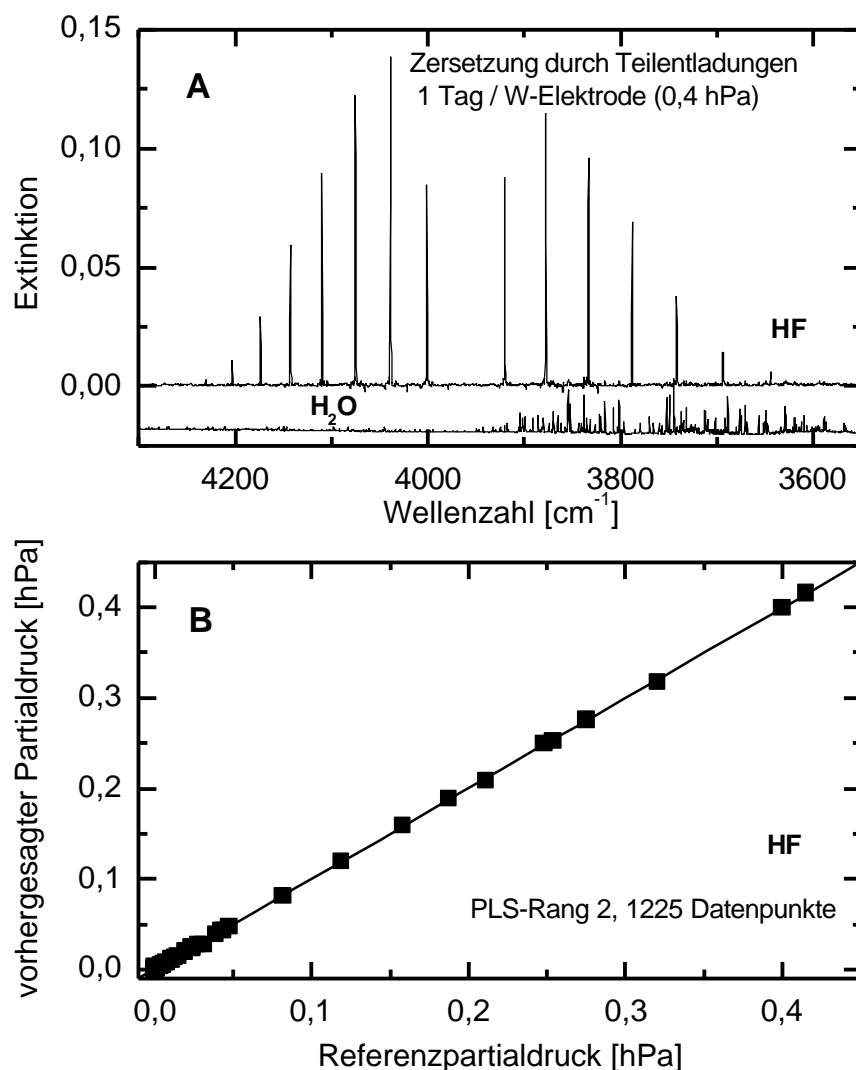


Abb. 32: A Extinktionsspektrum von HF (Partialdruck 0,4 hPa, in SF₆, Gesamtdruck 700 hPa, spektrale Auflösung 0,5 cm⁻¹) aufgenommen mit einer 10 cm Transmissionszelle. Das zugehörige Teilentladungsexperiment dauerte 24 h unter Verwendung von Wolframelektroden. Das untere Spektrum zeigt H₂O nach einem Experiment mit einer Leckage in der Teilentladungskammer;

B Scatterplot von vorhergesagtem Partialdruck gegen Referenzwerte von HF unter Verwendung eines Kalibriermodells mit Daten im Bereich von 4095 bis 3800 cm⁻¹.

Experiment mit einer Leckage in der Teilentladungskammer aufgenommen worden ist. Die PLS-Auswertung, basierend auf einem breiten spektralen Bereich von 4095-3800 cm⁻¹, brachte einen mittleren quadratischen Vorhersagefehler von $0,9 \cdot 10^{-3}$ hPa (mittlerer Probengesamtdruck von ca. 800 hPa in der IR-Küvette, siehe Abbildung 32B). Der Algorithmus zur spektralen Variablenselektion [84] wählt die Linie mit der größten Intensität im R-Zweig sowie einen benachbarten Basislinienpunkt. Mit Hilfe der Extinktionswerte an diesen beiden Wellenzahlen wird ein Vorhersagefehler erreicht, der nur zweimal höher ist, als wenn die

Konzentrationsschätzung unter Verwendung des gesamten Bereiches vorgenommen würde. Mit 12 spektralen Variablen wurde bereits ein mittlerer Vorhersagefehler von $1,1 \cdot 10^{-3}$ hPa erreicht (vgl. die Zusammenfassung der Ergebnisse in Tabelle 9). Gasproben, die HF mit einem höheren Partialdruck als 0,1 hPa aufwiesen, wurden bei nur Teilentladungsexperimenten erhalten. Die Verwendung von linearen Kalibrationsmodellen für HF wurde bereits in Abschnitt 3.5.1 diskutiert. Dort wurde dargelegt, daß systematische Fehler durch Abweichungen vom linearen *Lambert-Beer'schen* Gesetz aufgrund der Faltungseffekte mit der instrumentellen Linienfunktion für die vorliegenden Partialdrücke unter Verwendung der 10 cm Küvette zu vernachlässigen und nur für die höchsten Partialdrücke von 40 Pa auffällig sind.

Das Produkt mit den höchsten Konzentrationen, die ausschließlich bei Teilentladungen gemessen wurden, ist SOF_4 . Es ist das einzige Nebenprodukt, das unter den experimentellen Bedingungen eine 'Clusterbildung' zeigt: Teilentladungs- und Funkenexperimente lassen sich, wie in Abb. 33A zu sehen ist, eindeutig voneinander unterscheiden. Der standardisierte Vorhersagefehler von $1 \cdot 10^{-2}$ hPa für die PLS Kalibration basiert auf einem Spektralintervall von 50 cm^{-1} ; er ist mit einem über ein mit acht speziell ausgewählten Wellenzahlen erhaltenen Fehlerwert fast identisch (siehe Abbildung 34). Der 'Scatterplot' der vorhergesagten Partialdrücke gegen die Referenzwerte aller Intervallvariablen wird in Abb. 33A gezeigt. In Abb. 33B ist der optimierte Regressionsvektor zusammen mit dem entsprechend reduzierten Variablensatz dargestellt. Die beiden Spektren in Abb. 33C zeigen einmal eine geringe und zum anderen eine hohe Konzentration von SOF_4 .

Bei der Bestimmung der Kalibriermodelle, die auf einer reduzierten Anzahl der spektralen Variablen beruhen, wurde vom optimalen multivariaten Kalibriermodell, das einen breiten Spektralbereich nutzt (siehe Abb. 33B), mit dem hierfür berechneten Regressionsvektor ausgegangen. Es wurden jeweils paarweise Wellenzahlvariablen herangezogen: bei einer Variablen weist der PLS-Regressionsvektor ein Maximum und bei der anderen ein Minimum auf. Hierbei wurde die Variablenpriorität nach der Größe des Absolutbetrages der bei diesen Wellenzahlen vorliegenden Regressionsvektorkomponenten festgelegt. Für die zu testenden Kalibriermodelle standen so 2, 4, 6, usw. spektrale Datenpaare zur Verfügung. Für die individuellen Kalibriermodelle wurde die optimale Anzahl der PLS-Faktoren gesucht, bei der der mittlere quadratische Vorhersagefehler für die zur Kalibrationsmodell-Validierung herangezogene Probenpopulation ein Minimum ergab (siehe Unterabbildung in Abb. 34 sowie Ergebnisse in Tab. 9).

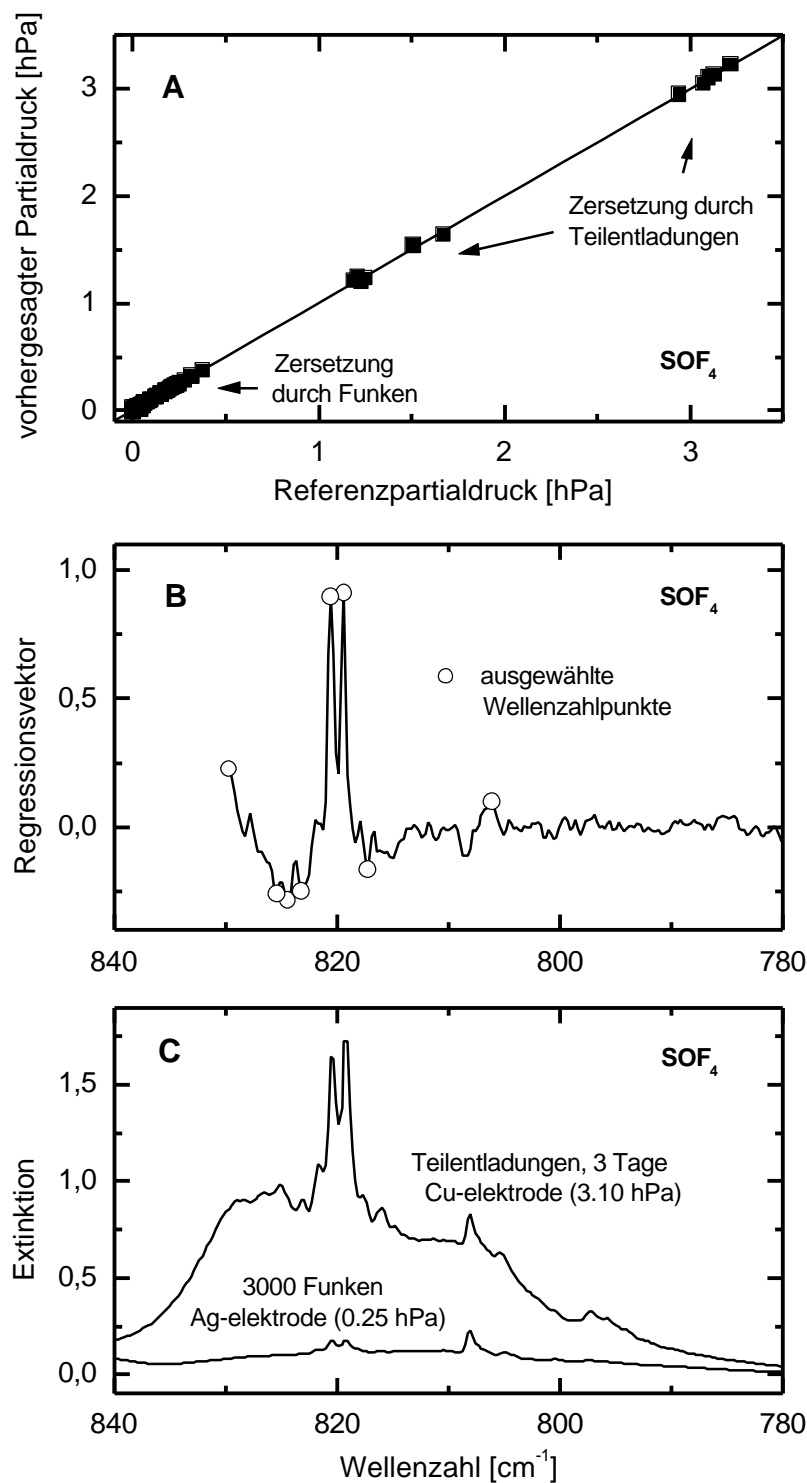


Abb. 33: **A** Scatterplot von vorhergesagtem Partialdruck gegen Referenzwerte von SOF_4 unter Verwendung eines Kalibriermodells für Daten in dem Bereich von 830 bis 780 cm^{-1} und sieben PLS Faktoren; **B** Optimierter PLS Regressionsvektor berechnet mit allen Daten des spektralen Intervalls und Angabe der ausgewählten Wellenzahlpunkte für eine Kalibration unter Berücksichtigung eines reduzierten Variablensatzes; **C** Repräsentative Extinktionsspektren zweier Proben, die einmal einen geringen und zum anderen einen hohen Partialdruck an SOF_4 enthalten.

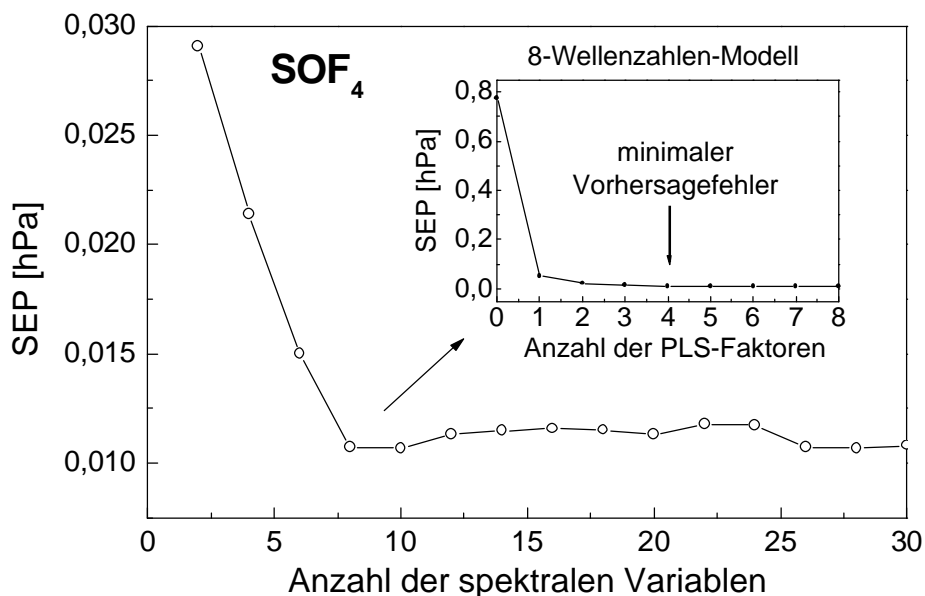


Abb. 34: Über Kreuzvalidierung berechneter mittlerer quadratischer Vorhersagefehler für SOF_4 in SF_6 gegen die Anzahl der berücksichtigten Variablen. Unterabbildung: Vorhersagefehler in Abhängigkeit von den PLS-Faktoren für das ausgewählte Modell mit 8 speziellen Wellenzahlen.

Die maximale Anzahl der PLS-Faktoren entspricht hierbei der Anzahl der ausgewählten spektralen Variablen (die sogenannte Vollranglösung des der Kalibrierung zugrundeliegenden Gleichungssystems liefert die „Least-Squares“-Schätzung, wohingegen eine geringere Anzahl von PLS-Faktoren zu einer „Partial Least-Squares“-Schätzung führt). Für die verschiedenen, auf einer unterschiedlichen Anzahl von spektralen Variablen beruhenden Kalibriermodelle wurden nach dem systematischen Testen einer jeweils unterschiedlichen Anzahl von PLS-Faktoren minimale Vorhersagefehler erhalten. Diese sind in Abb. 34 aufgetragen. Wie ersichtlich, erreicht man mit 8 optimal ausgewählten Wellenzahlen den gleichen Vorhersagefehler wie bei Verwendung des gesamten Intervalls mit 208 spektralen Variablen.

Ein anderes wichtiges Nebenprodukt ist SOF_2 . Dessen PLS-Kalibriermodelle werden in Abbildung 35 dargestellt. Der Vorhersagefehler ist ähnlich wie bei SOF_4 , obwohl das PLS-Kalibriermodell auf nur vier spektralen Variablen beruht. Abbildung 35B und C zeigen den optimalen Regressionsvektor sowie zwei repräsentative Probenspektren innerhalb des ausgewählten Intervalls. In Abbildung 36 sind die Vorhersagefehler in Abhängigkeit von der Anzahl der spektralen Variablen gezeigt. Man erreicht offensichtlich mit 4 optimal ausgewählten Wellenzahlen den gleichen Vorhersagefehler wie bei Verwendung des gesamten Intervalls mit 251 spektralen Variablen.

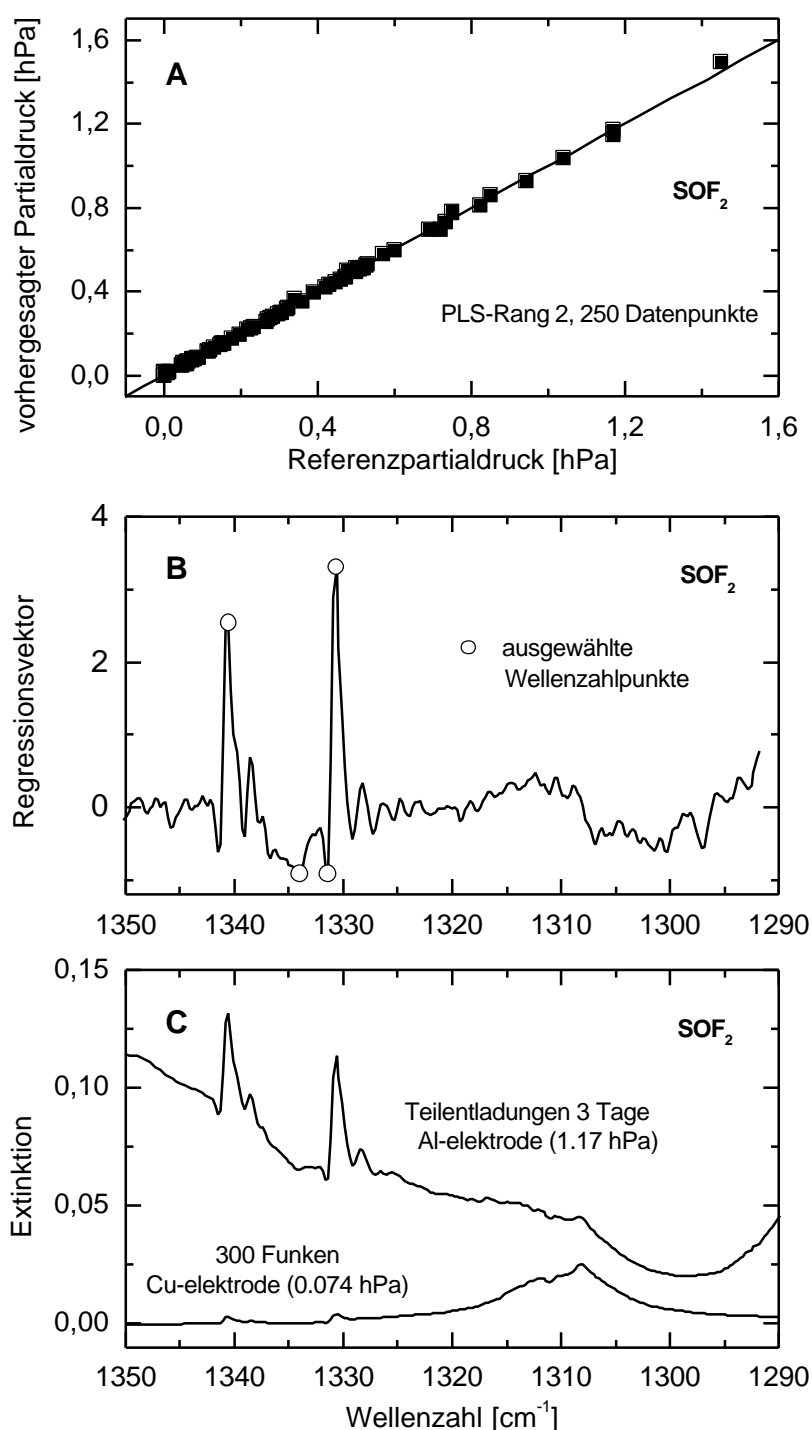


Abb. 35: **A** Scatterplot von vorhergesagtem Partialdruck gegen Referenzwerte von SOF_2 unter Verwendung eines Kalibriermodells für Daten in dem Bereich von 1352 bis 1290 cm^{-1} und fünf PLS Faktoren; **B** Optimierter PLS Regressionsvektor berechnet mit allen Daten des spektralen Intervalls und Angabe der ausgewählten Wellenzahlpunkte für eine Kalibration unter Berücksichtigung eines reduzierten Variablensatzes; **C** Repräsentative Extinktionsspektren zweier Proben, die einmal einen geringen und einmal hohen Partialdruck an SOF_2 enthalten.

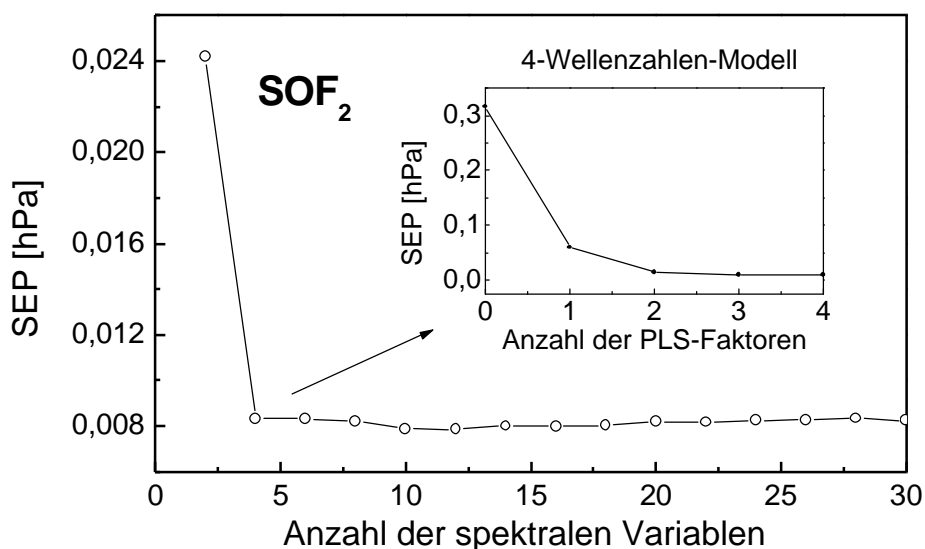


Abb. 36: Über Kreuzvalidierung berechneter mittlerer quadratischer Vorhersagefehler für SOF_2 in SF_6 gegen die Anzahl der berücksichtigten Variablen. Unterabbildung: Vorhersagefehler in Abhängigkeit von den PLS-Faktoren für das ausgewählte Modell mit 4 speziellen Wellenzahlen.

Noch niedrigere Konzentrationen wurden im Durchschnitt für SO_2F_2 gemessen. SO_2F_2 besitzt eine charakteristische Absorptionsbande um 1505 cm^{-1} innerhalb eines spektralen Intervalls von 60 cm^{-1} . In diesem Bereich gibt es fast keine Überlappungen mit den Banden anderer Komponenten. Dies ist die Basis für den sehr niedrigen Vorhersagefehler von $0,8 \cdot 10^{-4}\text{ hPa}$ bei Verwendung des vollständigen Datenintervalles (siehe ‚Scatterplot‘ in Abbildung 37A).

Bei der Berechnung eines Kalibriermodells mit sechs spektralen Variablen - die entsprechenden Wellenzahlen sind in Abbildung 37B markiert - ist der Vorhersagefehler mit $1,2 \cdot 10^{-2}\text{ hPa}$ nur geringfügig größer als bei Verwendung von 250 Variablen des sonst verwendeten Spektralbereiches. Zwei repräsentative Spektren sind in Abb. 37C abgebildet. In Abbildung 38 sind die Vorhersagefehler für die Komponente SO_2F_2 in Abhängigkeit von der Anzahl der speziell selektierten spektralen Variablen gezeigt.

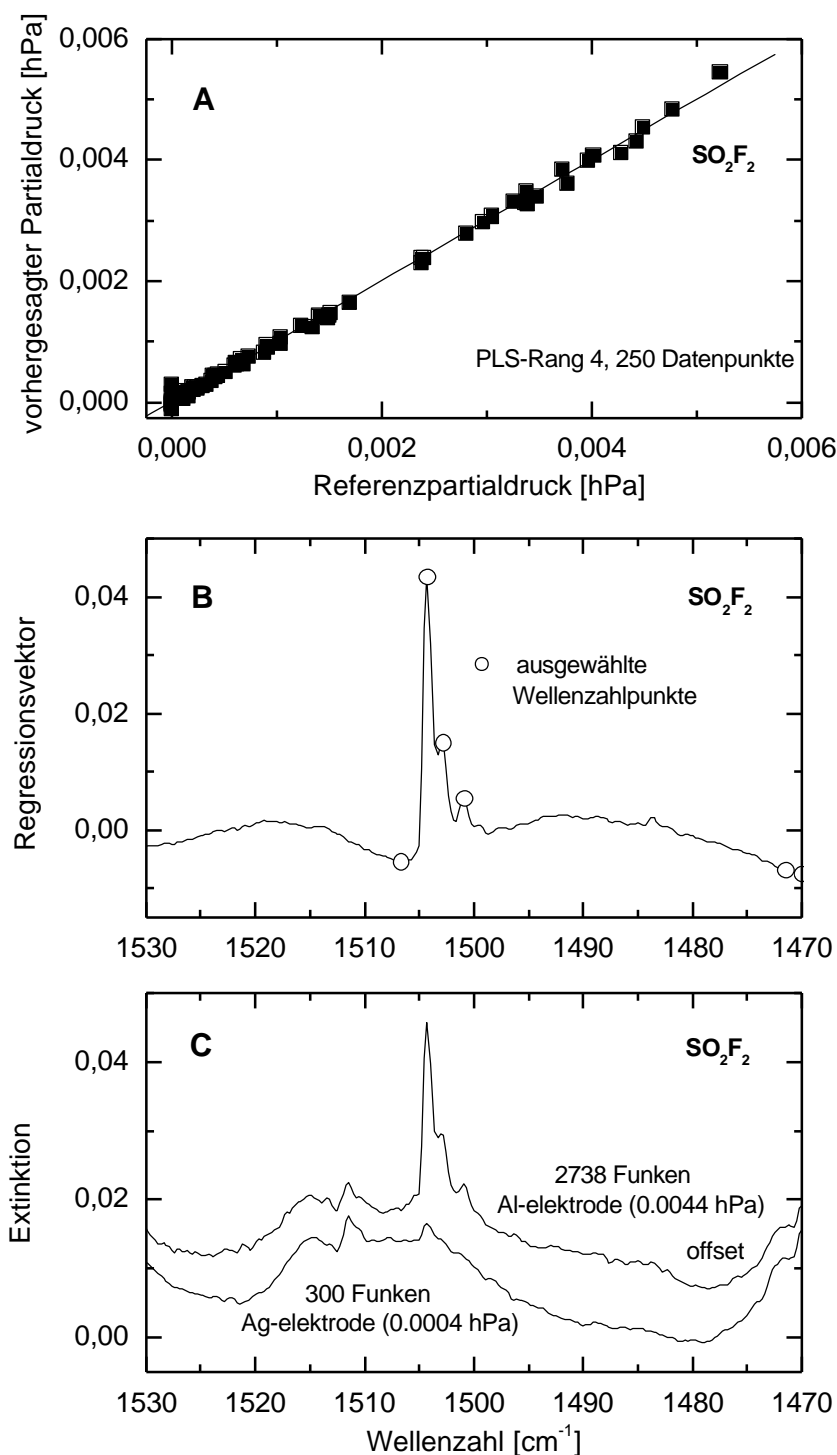


Abb. 37: **A** Scatterplot von vorhergesagtem Partialdruck gegen Referenzwerte von SO_2F_2 unter Verwendung eines Kalibriermodells für Daten in dem Bereich von 1530 bis 1470 cm^{-1} und vier PLS Faktoren; **B** Optimierter PLS Regressionsvektor berechnet mit allen Daten des spektralen Intervalls und Angabe der ausgewählten Wellenzahlpunkte für eine Kalibration unter Berücksichtigung eines reduzierten Variablensatzes; **C** Repräsentative Extinktionsspektren zweier Proben, mit einmal geringem und einmal hohem Partialdruck an SO_2F_2 .

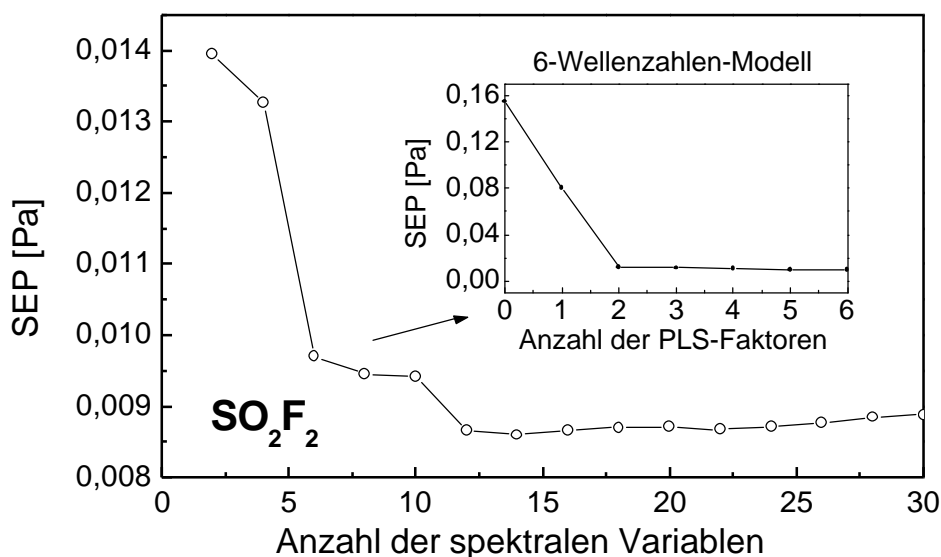


Abb. 38: Über Kreuzvalidierung berechneter mittlerer quadratischer Vorhersagefehler für SO_2F_2 in SF_6 gegen die Anzahl der berücksichtigten Variablen. Unterabbildung: Vorhersagefehler in Abhängigkeit von den PLS-Faktoren für das ausgewählte Modell mit 6 Datenpunkten.

Im folgenden werden die weniger bedeutenden Komponenten in belastetem SF_6 diskutiert. SF_4 wurde im Durchschnitt mit nur 2 ppmv detektiert. Der Vorhersagefehler liegt mit $1,4 \cdot 10^{-4}$ hPa unter Verwendung eines ausgewählten Intervalls von 40 cm^{-1} sehr niedrig ('Scatterplot' siehe Anhang Abb. A1). Bei der Verwendung von vier spezifischen Wellenzahlen ist der Vorhersagefehler für das PLS-Kalibriermodell etwa um den Faktor zwei größer als für ein Modell auf der Grundlage aller Datenpunkte des zur Verfügung stehenden Intervalls. Der Regressionsvektor und Probenspektren sind ebenfalls im Anhang dargestellt.

Eine weitere untersuchte Komponente ist SiF_4 , dessen Bildung wahrscheinlich auf Spuren von Silicium im Edelstahl der Hochspannungskammer und der verwendeten Elektroden zurückzuführen ist. Zum einen kann Silicium direkt durch die elektrische Beanspruchung der Elektrode über die Bildung von SiF_4 freigesetzt werden. Die andere Möglichkeit besteht in der Reaktion von Fluorkomponenten aus Entladungsexperimenten mit dem Silicium in der Edelstahloberflächen der Kammer. Der Vorhersagefehler für das optimierte PLS Kalibriermodell beträgt unter Verwendung des Datenintervalls von 1045 bis 1010 cm^{-1} $2,1 \cdot 10^{-3}$ hPa (siehe auch 'Scatterplot' im Anhang Abb. A2). Dieser verdoppelt sich, wenn nur sechs spektrale Variablen für das Kalibrationsmodell verwendet werden. Der optimierte Regressionsvektor sowie einige ausgewählte Probenspektren sind ebenfalls im Anhang in Abb. A2 dargestellt.

Die Ergebnisse der PLS-Kalibrierungen für alle hier untersuchten Nebenprodukte sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tab. 9: Ergebnisse der unterschiedlichen PLS Kalibrationen: N Anzahl der Kalibrierproben, c_{\max} maximale Konzentration der Population, c_{av} Mittelwert, σ Standardabweichung der Probenpopulation, SEP Standard Error of Prediction erhalten durch ‚leave-one-out‘ Kreuzvalidierung; M Anzahl der spektralen Variablen, Rang Anzahl der verwendeten PLS-Faktoren.

Komponente	Spektralbereich [cm ⁻¹]	N	c_{\max} [hPa]	c_{av} [hPa]	σ	Alle Variablen SEP [hPa] (M, Rang)	Variablenauswahl SEP [hPa] (M, Rang)
HF	4095-3800	62	0,4150	0,0506	0,1005	$0,9 \cdot 10^{-3}$ (1225, 2)	$1,7 \cdot 10^{-3}$ (2, 2)
SOF ₄	830-780	94	3,2200	0,3308	0,7330	$1,0 \cdot 10^{-2}$ (208, 7)	$1,1 \cdot 10^{-2}$ (8, 4)
SOF ₂	1352-1291	89	1,8800	0,3517	0,3437	$0,8 \cdot 10^{-2}$ (251, 5)	$0,8 \cdot 10^{-2}$ (4, 2)
SF ₄	760-722	61	0,0189	0,0019	0,0037	$1,4 \cdot 10^{-4}$ (159, 5)	$2,6 \cdot 10^{-4}$ (4, 4)
SO ₂ F ₂	1530-1470	72	0,0052	0,0015	0,0016	$0,8 \cdot 10^{-4}$ (250, 4)	$1,2 \cdot 10^{-4}$ (6, 2)
SiF ₄	1045-1010	84	0,3470	0,0261	0,0436	$2,1 \cdot 10^{-3}$ (146, 4)	$3,5 \cdot 10^{-3}$ (4, 3)

Unter Berücksichtigung der verschiedenen elektrischen Versuchsbedingungen konnte anhand der Zusammensetzung der gestressten SF₆-Gasproben, die große Konzentrationsbereiche von Nebenprodukten abdecken, gezeigt werden, daß die allgemeine Anwendbarkeit von PLS-Kalibrationsmodellen für die Überwachung von SF₆ sinnvoll ist. Die hier erhaltenen Kalibrationsmodelle mit einer minimalen Anzahl von spektralen Variablen können unter dem Gesichtspunkt der Entwicklung von einfachen Spektrometern gesehen werden, die auf einer begrenzten Anzahl von optischen Filtern oder Laserwellenlängen basieren. Dies wird besonders dann interessant, wenn neue Quantenkaskadenlaser bei oder nahe der Raumtemperatur betrieben werden können und kommerziell verfügbar sind.

4.5 Auswertung der IR-Spektren von Gasproben aus Hochspannungsanlagen

Insgesamt wurden Gasproben aus zwei verschiedenen Schaltanlagen gemessen. In Proben der ersten Anlage waren keine Nebenprodukte bestimmbar. Feuchtigkeitsspuren und CO_2 konnten nur im unteren ppmv-Bereich nachgewiesen werden, wobei diese Verunreinigungen auch durch die Probennahme verursacht sein könnten.

In einer Gasprobe aus einem Kompartiment der zweiten Anlage wurden SO_2 mit einem Volumenanteil von 300 ppmv und CF_4 mit einem solchen von 1700 ppmv gefunden. In dieser Anlage trat kurze Zeit nach der Messung ein Betriebsfehler auf. Durch die Entnahme der Probe im oberen Bereich der Schaltanlage ist es speziell im Hinblick auf CF_4 möglich, daß aufgrund der unterschiedlichen Dichten von CF_4 und SF_6 eine Anreicherung von CF_4 stattgefunden hat. Diese Anlage wurde nur mit geringem Überdruck betrieben, wobei bei einem Druckabfall SF_6 der Reinheit 3.0 (99,9%) sofort automatisch nachgefüllt wurde. Bei diesem Prozess wird auch CF_4 mit in die Anlage eingebracht, wodurch sich dessen Konzentration unabhängig von Schaltvorgängen mit der Zeit erhöhen kann.

4.6 Zusammenführung von Ergebnissen der IR-spektrometrischen Gasanalytik und der Oberflächenanalytik der verwendeten metallischen Elektroden

Die Oberflächenanalytik stellte einen wichtigen Teilaspekt des gesamten im ISAS durchgeführten SF_6 -Forschungsprojektes dar. Die Untersuchungen an den Oberflächen der Gegenelektroden wurden von Dipl.-Chem. C. Beyer und Dr. H. Jenett durchgeführt. Als Analysenmethoden fanden Rasterelektronenmikroskopie (REM), Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS), Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie (XPS) und Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES) Verwendung.

Die Ergebnisse wurden bereits in einer Publikation ausführlich dargestellt [6]. Sie erklären einige Phänomene, die bei dem experimentellen Ablauf von z.B. Funkenexperimenten auftraten. Besonders auffällig war hier die Passivierung der Aluminiumelektrode durch eine $0,26 \mu\text{m}$ dicke Schicht von AlF_3 (siehe Abbildung 39), die keine längeren Funkenexperimente mit mehr als 3000 Funken zuließ. Die schematische Übersicht in Abbildung 39 wurde durch Tiefenprofilanalyse mit der SNMS erhalten. Das Resultat einer derartigen Analyse ist in Abbildung 40 für eine Aluminiumelektrode dargestellt.

$0,26 \mu\text{m}$ CuS	$0,26 \mu\text{m}$ AlF_3	$0,19 \mu\text{m}$ Ag_2S
$0,44 \mu\text{m}$ CuS + CuF_2	$2,86 \mu\text{m}$ AlF_3 + Al_2S_3 + Al	$9,25 \mu\text{m}$ AgF + Ag_2S + Ag
$3,52 \mu\text{m}$ CuF_2 + Cu	$3,25 \mu\text{m}$ AlF_3 + Al	
		$9,25 \mu\text{m}$ AgF + Ag
Cu	Al	Ag

Abb. 39: SNMS-Tiefenprofile erhalten für Cu-, Al- und Ag-Elektroden nach 3000 Funken bei einem SF_6 -Gesamtdruck von 250 kPa innerhalb der Entladungskammer [6].

Obwohl die Gegenelektrode nur einen Durchmesser von 12 mm besaß, war ihr Einfluß auf die Funkenexperimente erheblich. Abbildung 41 zeigt die REM-Aufnahme einer Aluminiumelektrode nach einem Experiment mit 3000 Funken, Abb. 42 die einer Kupferelektrode nach einem gleichartigen Versuch. Hier sind im Gegensatz zur vorherigen Abbildung deutlich einzelne Einschläge von Funkenentladungen zu sehen. Aufgrund des geringeren Schmelzpunktes von Aluminium (660°C) gegenüber Kupfer (1083°C) wird die Aluminium-Oberfläche kurzzeitig über größere Bereiche aufgeschmolzen.

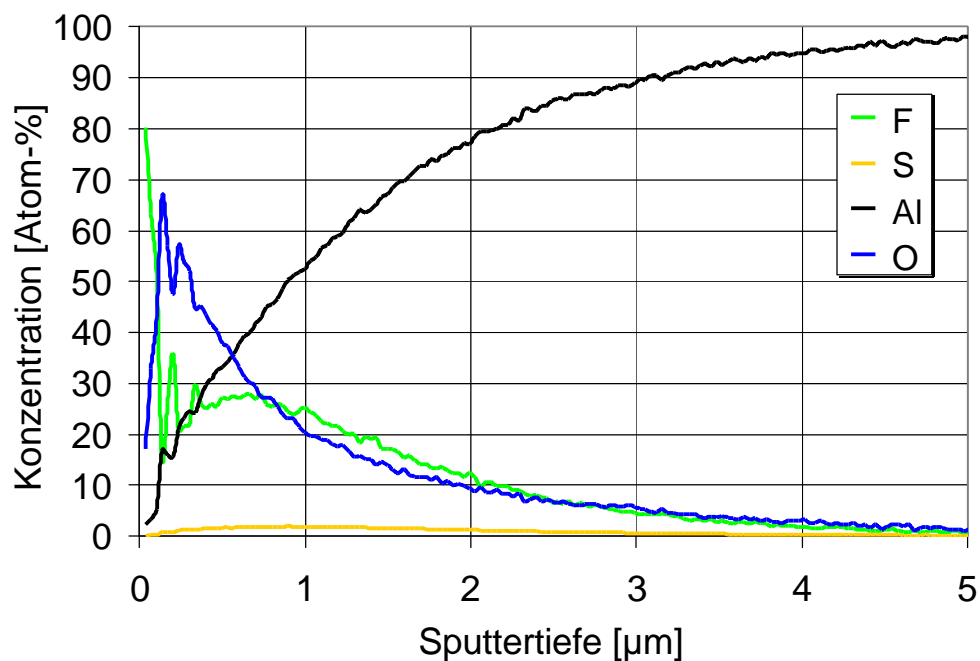


Abb. 40: Tiefenprofil für Aluminiumverbindungen in einer Aluminiumelektrode (siehe Abbildung 41) nach einem Experiment mit 3000 Funken.

Wie bereits erwähnt, zeigt Abbildung 39 die drei Elektrodenmaterialien Cu, Al und Ag nach einem Experiment mit jeweils 3000 Funken schematisch in ihrem Schichtaufbau, der durch eine Tiefenprofilanalyse mit Hilfe der SNMS erhalten wurde [6]. Speziell für Silber wird deutlich, daß hier die Eindringtiefe von Reaktionsprodukten wesentlich größer ist als bei den anderen Materialien. Im Gasraum spiegelt sich jedoch ein genau entgegengesetztes Bild wieder, da hier die Konzentrationen der gemessenen Produkte vergleichsweise am niedrigsten liegen (siehe auch Abbildung 28).

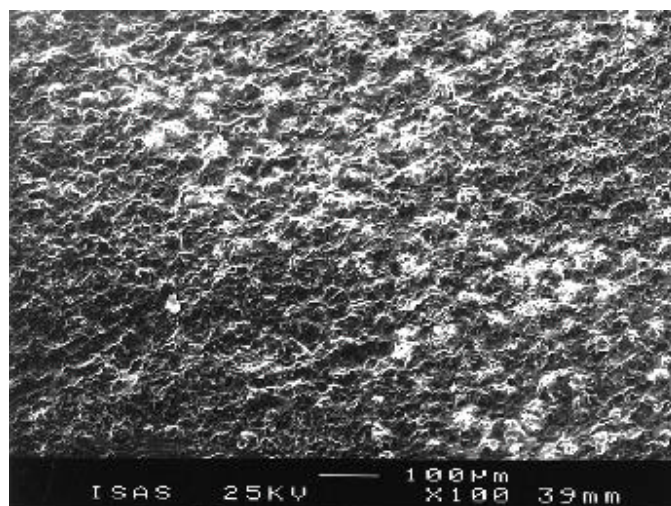


Abb. 41: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Aluminiumelektrode nach einem Experiment mit 3000 Funken.

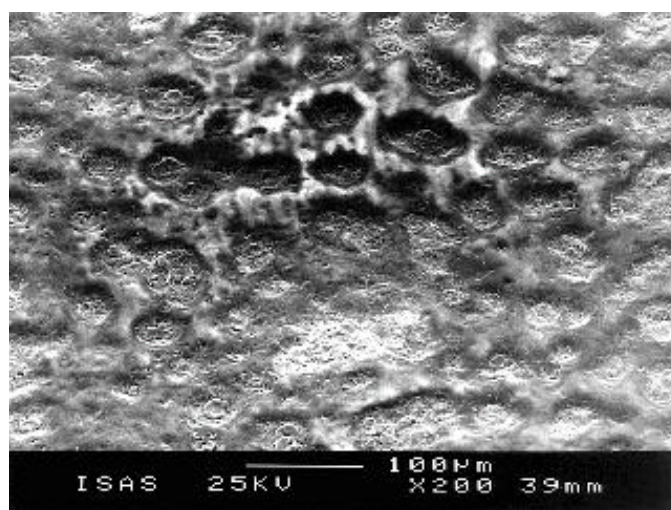


Abb. 42: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Kupferelektrode nach einem Experiment mit 3000 Funken.

In Abbildung 43A sind Tiefenprofile von Fluor-Konzentrationen in Kupferelektroden nach verschiedenen Funkenexperimenten dargestellt. Ebenso wie für Komponenten in der Gasphase (siehe Abbildung 43B) zeigt sich hier ein fast linearer Zusammenhang zwischen Funkenanzahl und Eindringtiefe. Das Abfunkverhalten bleibt stabil, und es läßt sich kein Passivierungseffekt der Elektrodenoberfläche erkennen.

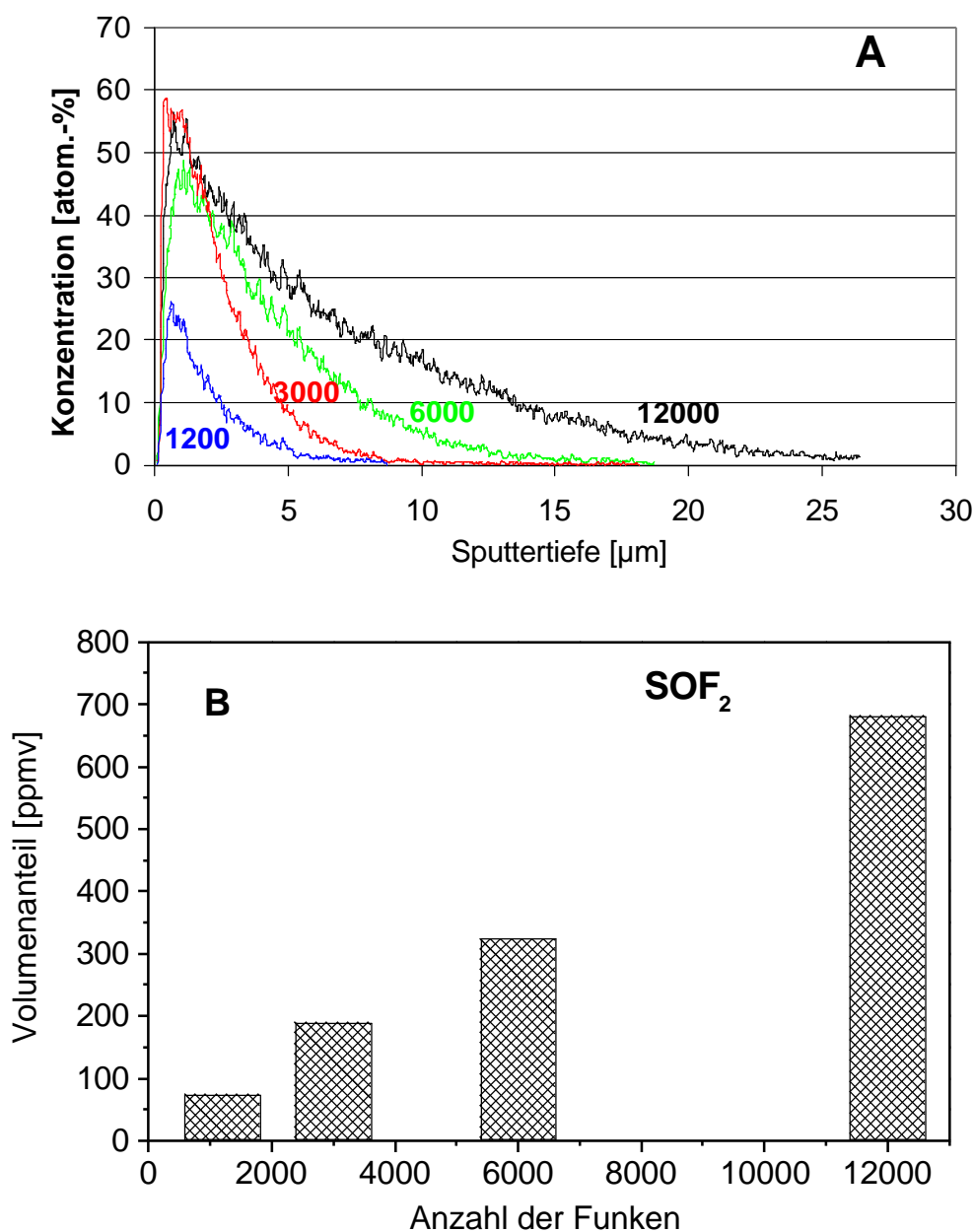


Abb. 43: Tiefenprofil für Fluor in einer Kupferelektrode (**A**) nach einem Experiment mit verschiedenen Funkenanzahlen und Analysenergebnisse für die Gasphase mit einer Energie von 0,15 J pro Funken (Mittelwerte aus Experimenten mit 250 kPa und 300 kPa SF_6 -Gesamtdruck) (**B**).

4.7 Ergebnisse mit neuen Meßtechniken

Alternativ zu den zuvor behandelten IR-spektrometrischen Messungen sind in diesem Abschnitt zum einen verändertes Meßzubehör, zum anderen eine neue Meßtechnik zur Analyse von entladungsgeschädigtem SF_6 beschrieben. Beim Meßzubehör handelt es sich um eine Mikrogasküvette mit einem inneren Volumen von 560 μl , die über eine Silberhalogenidfaser

mit einem äußeren Durchmesser von 0,7 mm mit dem FT-Spektrometer verbunden ist (siehe Abb.10). Durch dieses Zubehör mit Lichtleiterkopplung ist es mit einem transportablen Spektrometer, wie z.B. mit dem seit kurzem verfügbaren Travel IR der Fa. Perkin-Elmer (Rodgau), möglich, die Nebenprodukte in Hochspannungsanlagen direkt vor Ort *off-line* oder sogar *on-line* zu bestimmen. In Abbildung 44 sind einige wichtige Schwefelfluorverbindungen und ein SF₆-Spektrum in Transmission dargestellt. Die Länge der Mikrogasküvette beträgt 18 cm, wobei die effektive optische Weglänge aufgrund von Mehrfachreflexionen in der Zelle auf 22 cm anwächst. Diese effektive optische Weglänge wurde durch den Vergleich mit Messungen unter Verwendung der Standard-Küvette mit einer optischen Weglänge von 10 cm bestimmt. Vorteilhaft ist bei der Mikrogasküvette das geringe Volumen von 560 µl im Vergleich zu dem der Standard-Küvette mit 180 ml. In Abbildung 45 ist unter Kompensation der SF₆-Absorptionen ein Differenzspektrum mit den verbleibenden Absorptionsbanden der zu quantifizierenden Komponenten gezeigt. Bei Verfügbarkeit von Minispektrometern für den mittleren Infrarot-Bereich könnten mit den hier vorgestellten Ergebnissen kleine und einfach zu bedienende optische Sensorsysteme für die Gasüberwachung entwickelt werden.

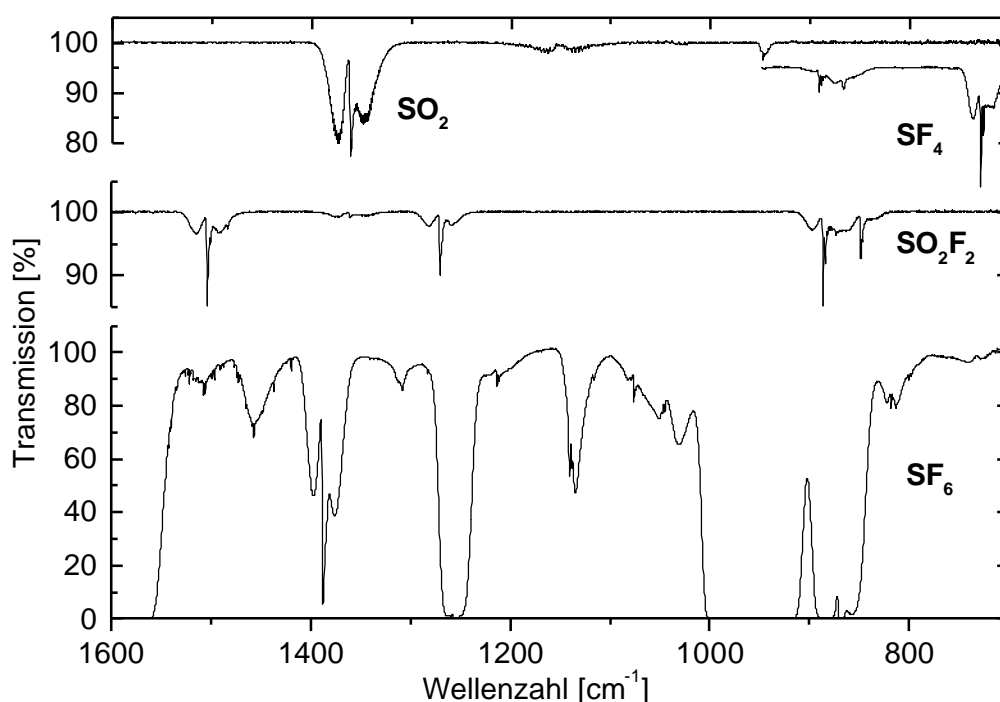


Abb. 44: Referenzspektren, die mit einer Mikrogasküvette mit einer effektiven optischen Weglänge von $l = 22$ cm aufgenommen wurden. Bedingungen: reines SF₆ (1013 hPa); SO₂F₂ (0,11 hPa), SF₄ (0,04hPa), SO₂ (0,58hPa) jeweils in N₂ mit einem Gesamtdruck von 1013 hPa.

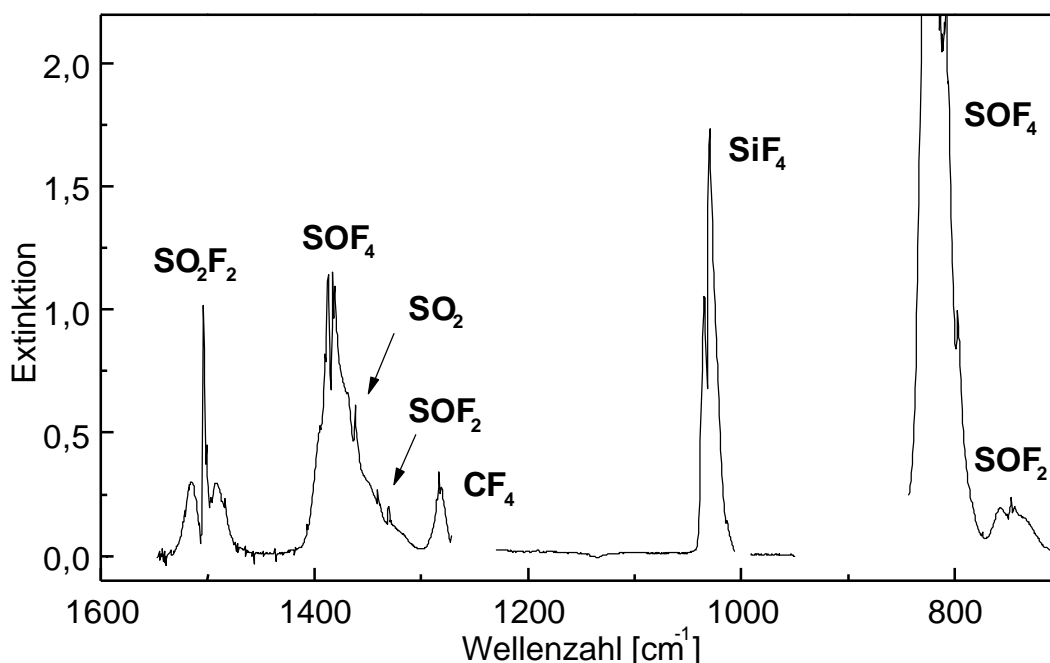


Abb. 45: Differenzspektrum für eine Gasprobe nach einem Teilentladungsexperiment mit einer Gegenelektrode aus Silber (50 mJ, Dauer 3 Tage, Mikrogasküvette mit einer effektiven optischen Weglänge von $l = 22$ cm, $p = 1013$ hPa)

Als alternatives Verfahren, eines mit Bezug zur Matrixisolationsspektroskopie (MI), wurde eine Technik mit Kryomeßzelle entwickelt. Der Aufbau dieser Messzelle wurde bereits in Abbildung 12, Abschn. 3.2.2 dargestellt. Bei den in der Literatur beschriebenen MI-Verfahren wird die Probe mit einem großen Anteil an Inertgas wie Argon oder Stickstoff gemischt und häufig auf ein etwa -263°C kaltes Target gesprüht. Durch den großen Überschuß an Inertgas sind die einzelnen Moleküle voneinander getrennt auf dem Target ausgefroren, so daß zwischenmolekulare Wechselwirkungen vermieden werden. Die niedrige Temperatur der Matrix stellt weiterhin sicher, daß nur die unteren Vibrationsniveaus besetzt sind. Die ausgeprägte Rotationsfeinstruktur, wie sie in der Gasphase existiert, ist in dem Spektrum einer matrix-isolierten Substanz nicht vorhanden [92] (siehe auch Abbildung 46). Besonders geeignet ist die MI für reaktive Molekül-Verbindungen, da hier deren Lebensdauer im Vergleich zu der bei Raumtemperatur wesentlich größer ist. Bei einem geschichtlichen Rückblick ist festzustellen, daß die MI auch zuerst für die Messung von kurzlebigen Spezies verwendet worden ist [93]. Von Nachteil bei diesem Verfahren sind der erhebliche experimentelle Aufwand und die Vorbereitungszeit, für welche z.B. das Herunterkühlen des Targets berücksichtigt werden muss. Die MI hat sich als analytisches Verfahren kaum durchgesetzt, wenn man vom Tracer

der Fa. Biorad absieht [94], der jedoch nur eine Kryokondensation der Analyten, ohne Matrixgas, nutzt.

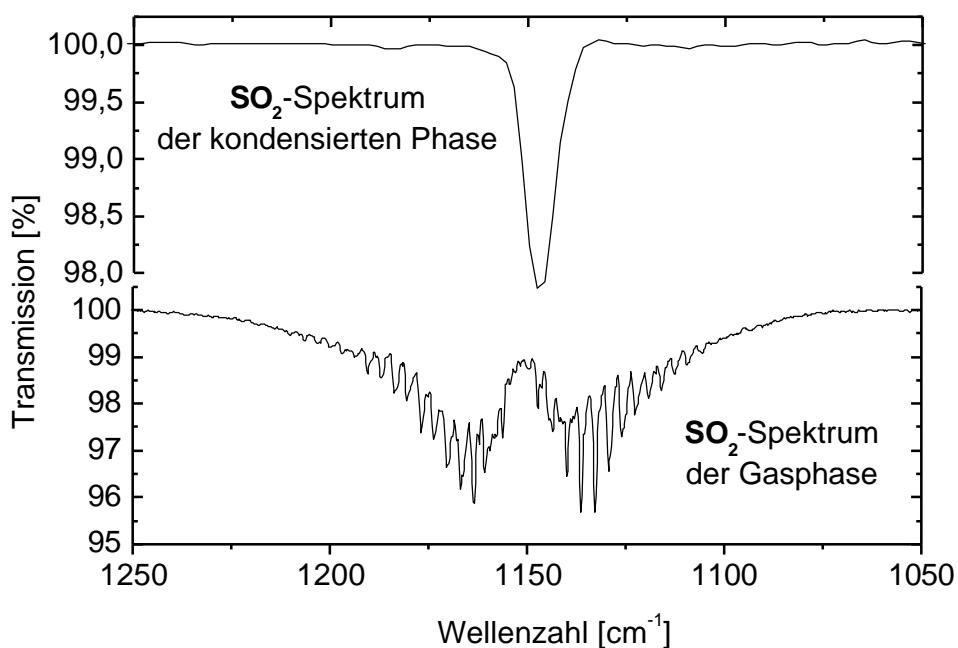


Abb. 46: SO_2 -Spektrum in der kondensierten Phase in Transmission (oben) und SO_2 -Spektrum in der Gasphase (unten).

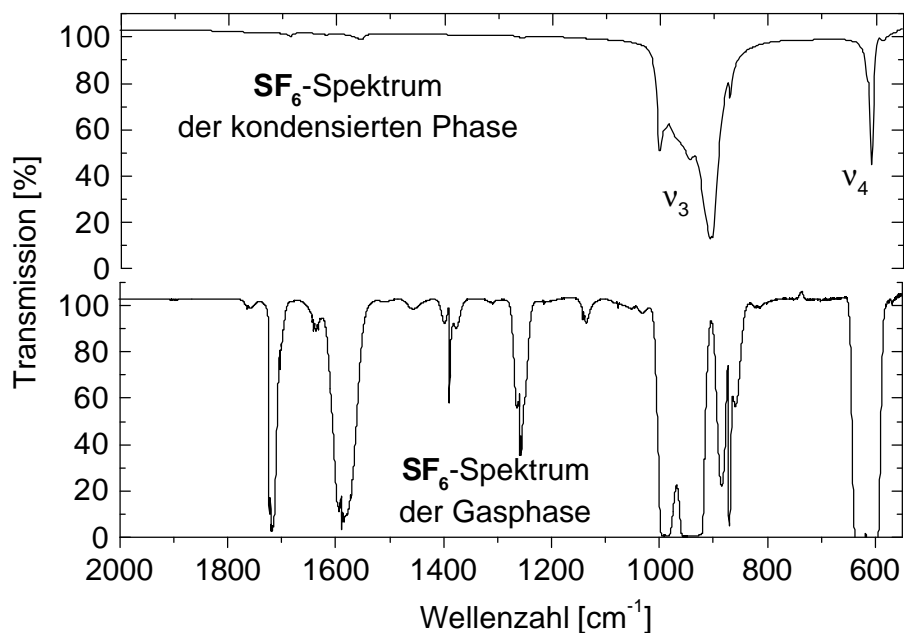


Abb. 47: SF_6 -Spektrum in Transmission in der kondensierten Phase (oben) und in der Gasphase (unten).

Die im ISAS entwickelte Messzelle sollte Messungen ermöglichen, die auf dem MI-Prinzip beruhen. Da aber nur flüssiger Stickstoff (Siedepunkt -196°C) zur Kühlung verwendet wurde, konnte minimal eine Temperatur des Trägers, bestehend aus Kupfer mit einem KBr-Fenster, von -183°C erreicht werden. Als Inertgas wurde bei der Aufnahme von Referenzspektren Stickstoff verwendet, was allerdings bedeutet, daß die ausgefrorenen Spezies nicht in einem Matrixkäfig vorliegen. Für die eigentlichen Probenmessungen wurde aber kein zusätzliches Inertgas, sondern das in der Probe enthaltene SF_6 eingesetzt (siehe auch Abb. 47). Durch den einfachen Aufbau der Messzelle und die direkte Probenzuführung über eine Kapillare, verbunden mit einem gepulsten Magnetventil, ist dieses Verfahren wesentlich unkomplizierter zu verwenden als ein Gerät, das z.B. mit Stickstoff als Matrixgas und mit Helium als Kühlmittel in einem Kryostaten arbeitet. Eine pulsartige Probenaufgabe wurde bereits von Rochkind als optimal erkannt [95].

In Abbildung 48 sind einige Transmissionsspektren von Nebenprodukten gezeigt, die auf einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Target bei einer Temperatur von -175°C ausgefroren wurden. Da die in der Gasphase auftretende Rotationsfeinstruktur hier unterbunden wird, resultiert jeweils eine einzelne Absorptionsbande mit hoher Extinktion und eine reduzierte spektrale Überlappung zu anderen Komponenten bei der Spurengasanalyse. Hierdurch sind die zur Verfügung stehenden spektralen Bereiche, die zur Auswertung der Nebenprodukte herangezogen werden können, wesentlich größer als in der Gasphase.

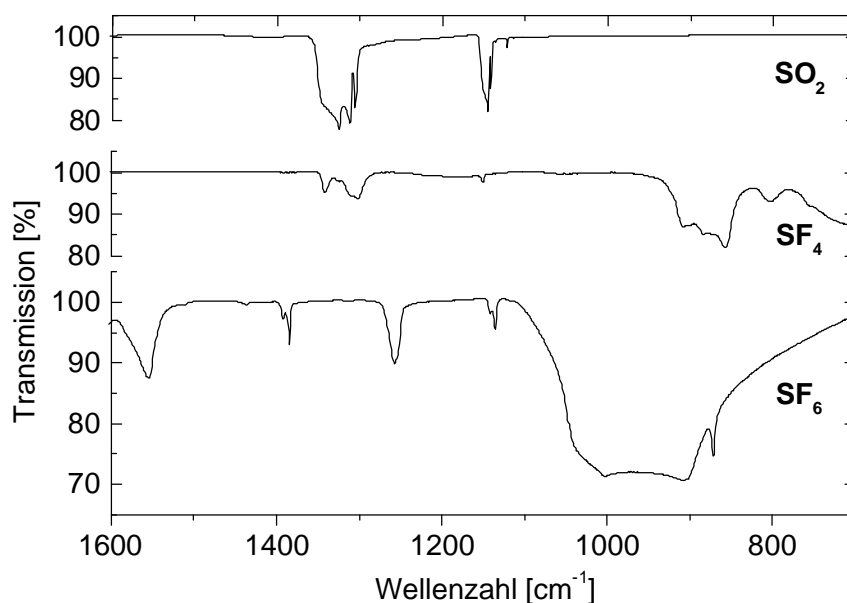


Abb. 48: Spektren von SF_6 , SF_4 und SO_2 in kondensierter Phase, ohne Verwendung der Pulstechnik.

Aufgrund des selbst bei dieser Temperatur recht hohen Sublimationsdampfdruckes von SF_6 kann eine Verringerung der stark absorbierenden Matrix durch Abreicherung erreicht werden. Eine leichte Verschiebung der Absorptionsbanden der Fundamentalschwingungen ν_3 und ν_4 in kondensierter Phase ist im Vergleich zum Spektrum in der Gasphase festzustellen (siehe Abb. 47).

Allerdings sind weitere Experimente nötig, um das volle Potential dieser Kryomesstechnik für die praktische SF_6 -Qualitätskontrolle beurteilen zu können. Die Technik kann idealerweise für Messungen von WF_6 eingesetzt werden, da WF_6 sonst in Verbindung mit Feuchtigkeitsspuren sofort hydrolysiert. Dieser Prozess kann durch die Targettemperatur von nahe -180°C stark verlangsamt werden. Hinzu kommen die für eine Kryofokussierung idealen physikalischen Daten von WF_6 . Der Schmelzpunkt liegt bei 4°C und der Siedepunkt bei 19°C . Für die entsprechenden Experimente mit einer Wolfram-haltigen Elektrode konnte, wie schon in Abschnitt 4.3 diskutiert, mit der Gas-Standardküvette bei einer optischen Weglänge von 10 cm kein WF_6 nachgewiesen werden.

4.8 Versuch einer Gesamtbilanzierung über Hydrolyse der Nebenprodukte mittels Ionenchromatographie

Zur Massenbilanzierung der Nebenprodukte nach Hydrolyse in wässriger Phase wurden in dieser Arbeit Untersuchungen mittels Ionenchromatographie (IC) durchgeführt. Es sollte sondiert werden, wie weit einfache analytische Methoden eine Beurteilung der SF_6 -Qualität ermöglichen. Ähnliche summenparameterische Ergebnisse lagen bereits mit niedrigauflösenden IMS-Geräten vor. Mittels IC sollten Schwefel (IV)- und Schwefel (VI)-Verbindungen quantifiziert werden, um von der IR-Spektrometrie unabhängige Informationen über die Bildung von Nebenprodukten zu erhalten. Die hier eingesetzte IC-Technik wurde in der Literatur erstmals 1975 beschrieben. Hierbei wird eine Ionenaustauscher-Trennsäule mit einer sogenannten Suppressor-Säule und einem Leitfähigkeitsdetektor zur On-line-Detektion gekoppelt. Heute werden solche Systeme überwiegend in der Umweltanalytik und zur Qualitätssicherung in Wasserwerken eingesetzt [96]. Als Ionenchromatograph wurde für die nachfolgend beschriebenen Messungen das Gerät 4000i der Firma Dionex GmbH, Idstein, mit einer AS4A-SC Anionenaustauschersäule und einem Autosampler AS 40 eingesetzt.



Abb. 49: Entladungskammer mit Gasprobennahme mittels Tedlarbag[®] zur Hydrolyse der Nebenprodukte.

Als Eluent diente eine Lösung von Natriumcarbonat (1,8 mM) und Natriumhydrogencarbonat (1,7 mM). Zur Analyse wurden 500 µl Probenlösung mit 50 µl Puffer versetzt und über einen Autosampler in den Ionenchromatographen injiziert. Um die Probenaufbereitung in möglichst wenigen Schritten durchführen zu können, wurde der Eluent direkt zur Hydrolyse eingesetzt. Die Gasprobennahme erfolgte mittels Gasbeuteln aus Teflon[®], sogenannten Tedlarbags, der Firma ANALYT-MTC, Müllheim, mit einem Volumen von 0,7 bzw. 1,0 l (siehe auch Abbildung 47). Durch das Septum des Tedlarbags kann die Hydrolyseflüssigkeit kurz vor der Gasprobennahme eingefüllt werden. Für die Messungen mit der Ionenchromatographie erfolgte täglich eine Kalibrierung mit Standardlösungen, die jeweils aus 10^{-2} M Stammlösungen von Na_2SO_3 und Na_2SO_4 hergestellt wurden, da sich die Retentionszeiten der Anionen in Abhängigkeit vom Zustand der verwendeten Säule stark verschieben können. Der Meßbereich liegt bei Konzentrationen von 5 µM bis 100 µM und die Nachweisgrenze bei etwa 1 µM.

Zur Bestimmung von Wiederfindungsraten für bestimmte Nebenprodukte wurden entsprechende Voruntersuchungen durchgeführt, wobei sowohl die Hydrolysedauer als auch die Menge an zugesetzter Hydrolyselösung variiert wurden. Zur Konzentrationsbestimmung wurden durch das Septum des Tedlarbags jeweils drei Proben für die IC entnommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 dargestellt. Für die hier getesteten manometrisch erstellten Prüfgasgemische von Nebenprodukten wie SO_2 und SF_4 wurde eine Wiederfindung von etwa 80 % nach einer Hydrolysezeit von 10 Minuten erhalten. Im Prinzip ist für die letztgenannten Substanzen eine vollständige Hydrolyse zu erwarten. Der Minderbefund von ca. 20 % könnte von Adsorptionsverlusten an den inneren Oberflächen der zur statischen Prüfgasherstellung verwendeten Metallzylinder herrühren. Für die Vorbereitung war auf ein Ausheizen der Gaszylinder zum Entfernen von adsorbiertem Wasser verzichtet worden.

Für SO_2F_2 lag die Wiederfindung dagegen selbst nach 24 h nur bei maximal 31 %. Bei den Funkenexperimenten findet man für SO_2F_2 als höchsten Volumenanteil in Bezug zu allen anderen Verbindungen Werte um 8 %. Die Verbindung SOF_4 , die ebenfalls über die Zwischenstufe SO_2F_2 hydrolysiert, wird damit ebenfalls nur eine geringe Wiederfindung von geschätzten 30 % erreichen. Da SOF_4 nicht als Gasprobe vorlag, konnten hierfür keine Hydrolyseexperimente durchgeführt werden. Für die Komponente SOF_2 mit den bei Funkenexperimenten am höchsten vorgefundenen Konzentrationen lag die Wiederfindung bei etwa 60 %. Anders sieht es für die Teilentladungsexperimente aus, da hier SOF_4 die Hauptkomponente darstellt und somit die Hydrolyseausbeute unter den verwendeten Versuchsbedingungen nur bei ca. 30

% liegt. Höhere Wiederfindungen sind jedoch Voraussetzung für eine Gesamtbilanzierung der Nebenprodukte.

Tab. 10: Wiederfindungen nach Hydrolyse und Konzentrationsbestimmung mittels Ionenchromatographie für einige Nebenprodukte des SF₆.

Nebenprodukte	Partial- und Gesamtdruck der Gasmischung [hPa]	Hydrolysezeit [min]	Hydrolyseflüssigkeit [ml]	Volumen des Tedlarbag [L]	Wiederfindung [%]
SO ₂ *	2,020 in 1415 SF ₆	15	10	1	82
SO ₂	1,153 in 1370 SF ₆	10	5	0,7	100
SF ₄	0,855 in 1404 SF ₆	10	5	0,7	83
SO ₂ F ₂	1,480 in 1513 SF ₆	20	10	0,7	21
SO ₂ F ₂	0,915 in 1522 SF ₆	40	10	0,7	19
SO ₂ F ₂	1,480 in 1513 SF ₆	1080	10	0,7	27
SO ₂ F ₂	0,915 in 1522 SF ₆	1440	10	0,7	31
SOF ₂	0,802 in 1542 SF ₆	5	5	1	57
SOF ₂	0,802 in 1542 SF ₆	20	5	1	61
Blindprobe	1500 N ₂	30	10	1	-

* Grundlage der Ergebnisse sind 3 Experimente, bei denen die Hydrolysedauer entweder 5, 10 oder 30 min betrug. Die Schwankungsbreite für den gemittelten Wiederfindungswert lag bei $\pm 4,5$ %.

Bei einigen Funkenexperimenten wurde die Hydrolyse zur Teilbilanzierung der Nebenprodukte herangezogen. Die Signale der Ionenchromatographie zeigten in den meisten Fällen nur Sulfat an. Nur bei wenigen Messungen konnte neben Sulfat auch eine geringe Konzentration an Sulfit bestimmt werden. Drei der erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 50 dargestellt. Die Peaks nach einer Minute Laufzeit sind auf einen Konzentrationsunterschied zwischen Eluent und der verwendeten Hydrolyselösung zurückzuführen. Ein Vergleich der Lage der Peakmaxima des Sulfat-Ions in Abbildung 50 B und C zeigt einen Unterschied in den Retentionszeiten; dies unterstreicht, daß vor jedem Analysendurchgang eine Kalibrierung mit den zu untersuchenden Ionen durchgeführt werden muss.

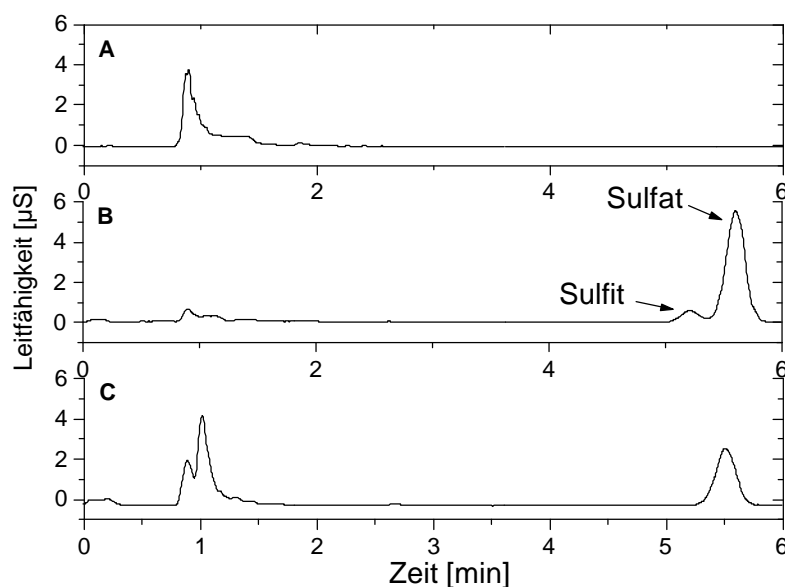


Abb. 50: Chromatogramme der IC: (A) Blindwert (B) Probe mit Sulfit und Sulfat, (C) Probe mit Sulfat.

Aus derartigen Ergebnissen lassen sich keine belastbaren Aussagen über die Ausgangssubstanzen von S(IV) oder S(VI) bei der Hydrolyse ableiten, da die teilweise Oxidation von Sulfit zum Sulfat bei der Bestimmung mittels Ionenchromatographie unter den gewählten Routinearbeitsbedingungen nicht völlig verhindert werden konnte.

Die Ergebnisse für Gasproben aus Funkenexperimenten, die nach Hydrolyse erhalten wurden, sind in Tabelle 11 dargestellt. Zu einigen Experimenten konnten vergleichende IR-Messungen durchgeführt werden, so daß hierfür eine Bilanzierung an Hand der in höheren Konzentrationen vorliegenden Produkte SOF_2 , SOF_4 und SO_2F_2 vorgenommen wurde. Wie nicht anders zu erwarten, liefert die Hydrolyse mit nachfolgender ionenchromatographischer Bestimmung im Durchschnitt nur ca. 65 % der Gesamtkonzentration, die nach multivariater Auswertung der IR-Spektren resultierte. Somit kann das naßchemische Verfahren, zumindest in der hier beschriebenen Form einer "milden" Hydrolyse, zwar als einfache, aber nur beschränkt aussagefähige Alternative zur IR-Spektroskopie angesehen werden. Für eine Gesamt-Massenbilanzierung, wie ursprünglich geplant, reichen die bislang durchgeführten Untersuchungen und ihre Ergebnisse jedoch nicht aus.

Tab. 11: Summengehaltsbestimmung nach Hydrolyse mit einer Dauer von 10 min mittels Ionenchromatographie. Die SF_6 -Gasproben wurden nach Funkenexperimenten bei einer Funkenenergie von 0,15 J pro Funken und einem SF_6 Gesamtdruck von 250 kPa erhalten. Die IR-spektrometrische Gesamtbilanzierung erfolgte über ein zweites Experiment unter gleichen Bedingungen.

Elektrodenmaterial / Funkenanzahl	Summengehalt IC [ppmv]	Summengehalt IR [ppmv]
W / 1800	98	-
W/Cu / 1800	75	97
Cu / 1800	97	136
Cu / 600	31	47
Ag / 1800	59	110
Ag / 600	23	-

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die optische Molekülspektroskopie, wie sie mit FTIR-Spektrometern betrieben wird, eignet sich hervorragend zur qualitativen Identifizierung und quantitativen Bestimmung von gasförmigen Spuren in komplexen Matrixen. Die Nebenprodukte von SF₆, die nach Funken- und Teilentladungen erhalten wurden, sind durch FTIR-Spektroskopie mittels multivariater Auswertung untersucht worden. Mit dieser Technik können die Produkte sicher bis herunter in den ppmv- und für einige Komponenten sogar bis in den sub-ppmv-Bereich unter Verwendung einer Transmissionsküvette mit einer optischen Weglänge von 10 cm bestimmt werden. Wegen der Vielzahl von Experimenten mit unterschiedlichen elektrischen Bedingungen bei Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien lag eine große Anzahl von gestressten SF₆-Gasproben vor, deren Zusammensetzung sich über einen großen Konzentrationsbereich erstreckte. Mit dieser Probenpopulation konnten die Voraussetzungen für die Verwendbarkeit von PLS-Kalibrationsmodellen beim Monitoring von SF₆-gekapselten Hochspannungsbauteilen geschaffen werden. Weiterhin stellte die eingeschlagene Vorgehensweise ein geeignetes Werkzeug zur kritischen Validierung der Konsistenz der vorangegangenen CLS-Auswertungen dar.

Zu den umfassenden Untersuchungen zur Gasanalytik wurden die Ergebnisse der Oberflächenanalytik von Elektrodenmaterialien (Al, Cu, Ag, W und W/Cu) hinzugezogen und mit den Resultaten der Gasanalysen in Beziehung gebracht. Durch die Ergebnisse der Oberflächenanalytik konnte z.B. das vorzeitige Ende von Funkenexperimenten mit einer Aluminium-gegenelektrode aufgeklärt werden. Auf der Oberfläche führte eine Schicht von AlF₃ zur Passivierung der Elektrode, so daß keine weiteren Funkenüberschläge möglich waren. Als Hauptkomponenten der Entladungen haben sich die Schwefeloxxyfluoride SOF₂ und SOF₄ herausgestellt. Diese Verbindungen lassen sich für eine Fehlerdiagnose heranziehen, wobei SOF₂ als Hauptkomponente bei Funkenentladungen und SOF₄ die bei Teilentladungen ist. Interessant ist, daß für SOF₄ bei Teilentladungsexperimenten von der Dauer eines Tages eine um den Faktor 5 höhere Konzentration nachgewiesen werden konnte als bei den längsten von uns durchgeführten Funkenexperimenten. Somit kann bei einer Probe aus einer realen Schaltanlage bei einem sehr hohen Wert für SOF₄ in Bezug zu anderen Produkten auf eine Schädigung des Gases durch Teilentladungen geschlossen werden.

Als weitere bedeutende Komponente bei Experimenten mit Teilentladungen und Funkenexperimenten mit hoher Energie ist HF nachgewiesen und quantifiziert worden. Die Reaktivität dieser Komponente wie auch ihre besonders schmalen Absorptionslinien führten in Bezug auf die quantitative Auswertung zu einer ausführlicheren Betrachtung der spektrometrischen Probleme. Für die quantitative Auswertung wurde ein Referenzspektrum von HF aus einer Datenbank unter Berücksichtigung der Geräteparameter (Auflösung, Apodisation) berechnet und eine Abschätzung von Fehlern für den verwendeten Konzentrationsbereich durchgeführt, wobei Nichtlinearitäten, d.h. Abweichungen vom linearen *Lambert-Beer'schen* Gesetz, nur bei hohen Partialdrücken ins Gewicht fielen. Die IR-Messung sollte bei diesem reaktiven Produkt sofort nach Experimentende oder besser *in-situ* durchgeführt werden, um ein möglichst unverfälschtes Ergebnis zu erhalten.

Die Ergebnisse der statistischen Kalibrationsmodelle, die unter der Nebenbedingung einer minimalen Anzahl von spektralen Variablen erhalten wurden, sind unter dem Aspekt der Entwicklung einfacher Photometer zu sehen. Diese können entweder mit einer begrenzten Anzahl von optischen Filter oder mit Lasern [62] realisiert werden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß mit einer Mikrogasküvette, die über Faseroptik mit einem Spektrometer verbunden war, online-Messungen direkt an SF₆-gekapselten Bauteilen mit einem sehr geringen Verbrauch an SF₆ möglich sind. Aufbauend auf den Ergebnissen der PLS-Kalibration erscheint es sinnvoll, als nächstes Ziel die Entwicklung eines optischen IR-Sensors zum Monitoring von bestimmten Nebenprodukten oder zur Bestimmung eines geeigneten Summenparameters in SF₆ voranzutreiben.

Messungen direkt vor Ort mit transportablen, heute zur Verfügung stehenden FTIR-Spektrometern wären durchführbar, um auch die Gasprobennahme mit Edelstahlzylindern und den Transport zum Labor zu vermeiden. Ein Multiplexen von verschiedenen Meßstellen erscheint bei Verwendung von Silberhalogenid-Faseroptik realisierbar, womit sich die Kosten für die Anschaffung eines IR-spektrometrische Meßsystems reduzieren ließen. Wie in dieser Arbeit gezeigt, besitzt die IR-Spektrometrie für die Überwachung von SF₆ gekapselten Schaltanlagen ein weiter zu erschließendes enormes Potential, was auch für die Wiederaufbereitung von gebrauchtem SF₆ genutzt werden kann. Durch weitere Automatisierung der Auswertungsschritte und Berücksichtigen von Schwellenwerten für einzelne wichtige Nebenprodukte oder Summenparameter (z.B. Gesamtkonzentration von Nebenprodukten) könnten die Analysenergebnisse und ein damit verbundener unmittelbarer Handlungsbedarf umgehend an den Betreiber der Anlage gemeldet werden.

Literaturverzeichnis

1. J.C. Kärner; H. Knobloch, *Schwefelhexafluorid in der heutigen Energieversorgung*, ETZ, **7**: 12-20 (1996)
2. L.G. Christophorou; J.K. Olthoff; R.J.V. Brunt, *Sulphur Hexafluoride and the Electric Power Industry*, IEEE Elect. Insulation Mag., **13**: 20-24 (1997)
3. W. Mosch; W. Hauschild, *Hochspannungsisolierungen mit Schwefelhexafluorid*. Heidelberg, Hüthig Verlag (1977)
4. C. Pradayrol; A.M. Casanovas; C. Aventin, *Production of SO_2F_2 , SOF_4 , (SOF_2+SF_4), S_2F_{10} , S_2OF_{10} and $S_2O_2F_{10}$ in SF_6 and (50-50) SF_6-CF_4 mixtures exposed to negative coronas*, J. Phys. D: Appl. Phys., **30**: 1356-1369 (1997)
5. J.I. Baumbach; P. Pilzecker; O. Soppart; E.M. Trindade, *Application of Ion Mobility Spectrometry for Monitoring Circuit Breakers and Gas Insulated Substations*, Appl. Spectrosc., **im Druck** (2001)
6. C. Beyer; H. Jenett; D. Klockow, *Influence of Reactive SF_x Gases on Electrode Surface after Electrical Discharges under SF_6 Atmosphere*, IEEE Trans. Dielect. Elect. Insulation, **7**: 234-240 (2000)
7. G. Mauthe; L. Niemeyer; B. Pryor; R. Probst; H. Bräutigam; P.A. O'Connell; K. Petersen; H.D. Morrison; J. Poblitzki; D. Koenig, *SF_6 and the Global Atmosphere*, Electra, **164**: 121-131 (1996)
8. H. Bitterer, *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage. Schwefelhalogenide. Ergänzungsband 2. Berlin: Springer-Verlag (1978)
9. A.E. Guber; U. Köhler, *FTIR Spectroscopy for the Analysis of Selected Exhaust Gas Flow in Silicon Technology*, J. Mol. Struct., **348**: 209-212 (1995)
10. H.M. Heise; H.-H. Kirchner; W. Richter, *Gasanalytik mit Gasdichtedetektoren*, PTB-Mitteilungen, **91**: 266-272 (1981)

11. H.M. Heise; U. Müller; A.G. Gärtner; N. Hölscher, *Improved Chemometric Strategies for Quantitative FTIR Spectral Analysis and Applications in Atmospheric Open-Path Monitoring*, Field Anal. Chem. Techn., **5**: 13-28 (2001)
12. H. Knobloch. *More than 30 Years of Experience with Sulphur Hexafluoride in High-Voltage Switchgear*, in: *Proceedings of the V SEMEL*. Curitiba, PR, Brasilien. 2: 478-485 (1996).
13. M. Gullien; A. Girodet; E. Thuries, *Underground Gas-Insulated Transmission Line*, REE Special Cables: 23-28 (1998)
14. G. Moritz; K.D. Bernstein; L. Hashoff; M. Lieske, *25 Jahre Betriebserfahrungen mit SF₆-isolierten Schaltanlagen*, Elektrizitätswirtschaft, **92**: 1191-1194 (1993)
15. D. Peier, *Einführung in die elektrische Energietechnik*. Heidelberg: Hüthig Verlag (1987)
16. R.J.V. Brunt; J.T. Herron, *Fundamental Processes of SF₆ Decomposition and Oxidation in Glow and Corona Discharges*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, **25**: 75-94 (1990)
17. R. Witzmann, *Schnelle transiente Spannungen in metallgekapselten SF₆-isolierten Schaltanlagen*, VDI Verlag Düsseldorf, **VDI Reihe 21 Nr. 55** (1989)
18. V. Aubrecht, *Prediction of Radiative Heat Transfer in SF₆ Arc Plasma Using the Method of Partial Characteristics*, Proceedings of the 9th international symposium on high voltage engineering, Graz: 7257 / 1 - 4 (1995)
19. W. Tsang; J.T. Herron, *Kinetics and Thermodynamics of the Reaction SF₆ --> SF₅ + F*, J. Chem. Phys., **96**: 4272-4282 (1992)
20. I. Sauers; H.W. Ellis; L.G. Cristophorou; G.D. Griffin; C.E. Easterly. *Decomposition of Sparked SF₆ - Cytotoxicity of SF₆ Decomposition Products*, in: *Gaseous Dielectrics IV*, L.G. Cristophorou. 261-273 (1984).
21. G. Mauthe; B.M. Pyrör; L. Niemeyer; R. Probst; J. Poblitzki; H.D. Morrison; P.C. Bolin; P.A. O'Connell; J. Henriot, *SF₆ Recycling Guide - Re-use of SF₆ Gas in Electrical Power Equipment and Final Disposal*, CIGRE 23.10 Task Force 01: 1-47 (1997)

-
22. R.J.V. Brunt; J.K. Olthoff; I. Sauers; H.D. Morrison; J.R. Robins; F.Y. Chu, *Detection of S_2F_{10} Produced by Electrical Discharges in SF_6* , Proceedings of Tenth International Conference on Gas Discharges and their Applications, **Vol. I**: 418-421 (1992)
 23. W. Braker; A.L. Mossman, *Mathson Gas Data Book*, 6. Auflage Auflage. New Jersey: East Rutherford (1980)
 24. T.M. Klapötke; I.C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetalle*, 1. Auflage Auflage. Weinheim: Verlag Chemie (1994)
 25. R.P.H. Garten; U. Richts, *Der Aufschluß für die chemische Analytik von keramischen Hochleistungswerkstoffen*, GIT Fachz. Lab., **3**: 208-215 (1995)
 26. F.Y. Chu, *SF_6 Decomposition in Gas-Insulated Equipment*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, **EI-21**: 693-725 (1986)
 27. A.K. Jain; B.P. Briegleb; K. Minschwaner; D.J. Wuebbles, *Radiative Forcing and Global Warming Potential of 39 Greenhouse Gases*, J. Geophys. Res., **105**: 20,773-20,790 (2000)
 28. J.K. Olthoff; R.J.V. Brunt; J.T. Herron; I. Sauers, *Detection of Trace Disulfur Decafluoride by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Anal. Chem., **63**: 726-732 (1991)
 29. DIN IEC/VDE Teil 2, *Richtlinie für die Prüfung von Schwefelhexafluorid (SF_6) nach Entnahme aus elektrischen Betriebsmitteln*. Berlin: Beuth Verlag GmbH (1980)
 30. J.I. Baumbach; D. Klockow; M. Kurrat; S.M.A. Segundo; O. Soppart, *Verfahren zur Überwachung des Qualitätszustandes des Füllgases Schwefelhexafluorid in gasgefüllten Anlagen*. 1997, Patent DE 195 28 290: Deutschland.
 31. ASTM-D2472-00, *Electrical Insulation Liquids and Gases; Electrical Protective Equipment*. Standard Specification for Sulfur Hexafluoride. 10.03: American Society For Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA (2001)
 32. ASTM-D2029-97, *Electrical Insulation Liquids and Gases; Electrical Protective Equipment*. Standard Test Methods for Water Vapor Content of Electrical Insulating Gases by Measurement of Dew Point. 10.03: American Society For Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA (2001)

-
33. ASTM-D2284-95, *Electrical Insulation Liquids and Gases; Electrical Protective Equipment*. Standard Test Method for Acidity of Sulfur Hexafluoride. 10.03: American Society For Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA (2001)
 34. ASTM-D2685-95, *Electrical Insulation Liquids and Gases; Electrical Protective Equipment*. Standard Test Method for Air and Carbon Tetrafluoride in Sulfur Hexafluoride by Gas Chromatography. 10.03: American Society For Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA (2001)
 35. S.M. Segundo; E.A. Neves; D. Klockow, *The Sulfur(IV)-Cobalt(II)-azide-System and its Application to Investigate SF₆ Decomposition under Electrical Discharges*, Analyst, **119**: 1075-1076 (1994)
 36. W. Becher; J. Massonne, *Beitrag zur Zersetzung von Schwefelhexafluorid in elektrischen Lichtbögen und Funken*, Elektrotech. Z., **A91**: 605-610 (1970)
 37. H.D. Morrison; J.R. Robins. *Quantitative Analysis of Decomposition Products of Sulfur Hexafluoride by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, in: *9th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy*. Calgary, Kanada. Proc. SPIE **2089**: 326-327 (1994).
 38. M. Piemontesi; L. Niemeyer. *Generation and Decay of S₂O₂F₁₀ in SF₆ Insulation*, in: *Proc. 9th Int. Symp. High Voltage Eng. Graz, Österreich*. 2284: 1-4 (1995).
 39. M. Piemontesi; W. Zaengel. *Analysis of Decomposition Products of Sulfur Hexafluoride by Spark Discharges at Different Spark Energies*, in: *Proc. 9th Int. Symp. High Voltage Eng. Graz, Österreich*. 2283: 1-4 (1995).
 40. A. Abbe; R. Herger; J.T. Pisano; M. Franz, *Tunable Diode Laser-Emissionsmessung von HF im Vergleich zu anderen Verfahren*. in: *Optische Analysentechnik in Industrie und Umwelt - heute und morgen*: VDI Verlag, Düsseldorf, 73-84 (2000)
 41. D.J. Brassington; A.N. Freedman; C.K. Laird, *The Feasibility of Detecting Partial Discharges in Metalclad Equipment by Tunable Diode Laser Spectrometry of SF₆ Breakdown Products*, Spectrochim. Acta, **43 A**: 549-558 (1987)

-
42. H. Günzler; H.M. Heise, *IR-Spektroskopie*, 3 Auflage. Weinheim: VCH-Verlag (1996)
 43. D.W.T. Griffith; I.M. Jamie, *Fourier Transform Infrared Spectrometry in Atmospheric and Trace Gas Analysis*, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyer, Hrsg., John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1979-2007 (2000)
 44. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*. Weinheim: VCH-Verlag (1995)
 45. A.S. Pine; A. Fried; J.W. Elkins, *Spectral Intensities in the Fundamental Bands of HF and HCl*, J. Mol. Spectrosc., **109**: 30-45 (1985)
 46. R.E. Thomson; J.H. Park; M.A.H. Smith; G.A. Harvey; J.M. Russell, *Nitrogen-Broadened Halfwidths of HF Lines in the 1-0 Band*, J. Mol. Spectrosc., **106**: 251-259 (1984)
 47. H.M. Heise, *Infrarotspektrometrische Gasanalytik - Verfahren und Anwendungen* -, in: Analytiker Taschenbuch, H. Günzler et al., Hrsg., Springer-Verlag: Berlin, 331-397 (1990)
 48. QASOFT, *Spektrenbibliothek*. Infrared Analysis Inc., Anaheim, Californien (USA)
 49. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5. Auflage. Toronto: John Wiley & Sons, Inc. (1997)
 50. W.H. Steel, *Interferometry*, 2. Auflage. Cambridge: Cambridge University Press (1983)
 51. S. Johnston, *Fourier Transform Infrared*. New York: Ellis Horwood (1991)
 52. J. Gronholz; W. Herres, *Datenverarbeitung in der FT-IR Spektroskopie*, Computer - Anwendung im Labor (CAL), **5**: 352-361 (1984)
 53. C. Zhu; P.R. Griffiths, *Extending the Range of Beer's Law in FT-IR Spectrometry*, Appl. Spectrosc., **52**: 1403-1413 (1998)
 54. R.J. Anderson; P.R. Griffiths, *Errors in Absorbance Measurements in Infrared Fourier Transform Spectrometry because of Limited Instrument Resolution*, Anal. Chem., **47**: 2339-2347 (1975)

-
55. R.L. Hawkins; M.L. Hoke; J.H. Shaw, *Wavenumber Calibration of Fourier Transform Spectra*, Appl. Spectrosc., **37**: 134-139 (1983)
 56. J.U. White, *Long Optical Paths of Large Aperture*, J. Opt. Soc. Am., **32**: 285-292 (1942)
 57. O. Soppart, *Einsatz der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie zur Qualitätsbewertung von SF₆ in gasisolierten Schaltanlagen*. Dissertation. Fachbereich Elektrotechnik, Universität Dortmund, 1-112 (1998)
 58. L. Küpper; H.M. Heise; L.N. Butvina, *Novel Development in Mid-IR Fiber-optic Spectroscopy for Analytical Applications*, J. Mol. Struct., **563/564**: 173-181 (2001)
 59. L. Küpper, *Optische Systeme für die Mikrospektroskopie*. Aachen: Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag (1996)
 60. J. Gumbel, *Infrarot-Lichtleiter*, Physik in unserer Zeit, **21**: 172-174 (1990)
 61. L.N. Butvina, *Polycrystalline Fibers*, in: Infrared Fiber Optics, J. Sanghera; I. Aggarwal, Hrsg., CRC Press: Boca Raton, 209-249 (1998)
 62. F. Tittel; K.P. Petrov, *Diode Laser Spectroscopic Monitoring of Trace Gases*, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyer, Hrsg., John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 1959-1979 (2000)
 63. L. Küpper; H.M. Heise; P. Lampen; A.N. Davies, *Authentication and Quantification of Extra Virgin Olive Oils by Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy using Silver Halide Fiber Probes and Partial Least-Squares Calibration*, Appl. Spectrosc., **55**: 567-570 (2001)
 64. U. Müller; H.M. Heise; H. Mosebach; A. Gärtner; T. Häusler, *Improved Strategies for Quantitative Evaluation of Atmospheric FTIR Spectra Obtained in Open-Path Monitoring*, Field Anal. Chem. Techn., **3**: 141-159 (1999)
 65. U. Müller; R. Kurte; H.M. Heise, *Investigation of Photometric Errors in FTIR-Spectra Obtained in Open-Path Monitoring*, J. Mol. Struct., **482/483**: 539-544 (1999)
 66. B.T. Bowie; P.R. Griffiths, *Measurement of Sensitivity and Photometric Accuracy of FT-IR Spectrometers*, Appl. Spectrosc., **54**: 1192-1202 (2000)

-
67. H.M. Heise; P.R. Janissek; P. Fischer, *Application of Detector Non-linearity Correction for FT-IR Spectrometric Gas Analysis of SF₆ Samples*, Mikrochim. Acta, **14**: 301-303 (1997)
 68. A. Keens; A. Simon, *US Patent No. 4, 927*: 269 (1990)
 69. A. Keens; A. Simon. *Correction for the Non-linear Response of Infrared Detectors*, in: *9th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy*. Calgary, Canada. SPIE Proc. **2089**: 222-223 (1994).
 70. R.L. Richardson; H. Yang; P.R. Griffiths, *Evaluation of a Correction for Photometric Errors in FT-IR Spectrometry Introduced by a Nonlinear Detector Response*, Appl. Spectrosc., **52**: 565-571 (1998)
 71. R.L. Richardson; H. Yang; P.R. Griffiths, *Effects of Detector Nonlinearity on Spectra Measured on Three Commercial FT-IR Spectrometers*, Appl. Spectrosc., **52**: 572-578 (1998)
 72. D.B. Chase, *Phase Correction in FT-IR*, Appl. Spectrosc., **36**: 240-244 (1982)
 73. R. Kurte; H.M. Heise; D. Klockow, *Analysis of Spark Decomposition Products of SF₆ Using Multivariate Mid-Infrared Spectrum Evaluation*, J. Mol. Struct., **480/481**: 211-217 (1999)
 74. J.K. Wilmschurst; H.J. Bernstein, *The Infrared and Raman Spectra of Disulphur Decafluoride (S₂F₁₀)*, Can. J. Chem., **35**: 191-196 (1957)
 75. L.S. Rothman; C.P. Rinsland; A. Goldman; S.T. Massie; D.P. Edwards; J.-M. Flaud; A. Perrin; C. Camy-Peyret; V. Dana; J.-Y. Mandin; J. Schroeder; A. McCann; R.R. Gamache; R.B. Wattson; K. Yoshino; K.V. Chance; K.W. Jucks; L.R. Brown; V. Nemtchinov; P. Varanasi, *The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **60**: 665-710 (1998)
 76. H. Mark, *Quantitative Spectroscopic Calibration*, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers, Hrsg., John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 13587-13606 (2000)

-
77. B.K. Levine, *Chemometrics*, Anal. Chem., **72**: 91R-97R (2000)
 78. A.A. Chursin, *Airsentry Software*. 1998, Laboratory of Theoretical Spectroscopy Institute of Atmospheric Optics: Tomsk.
 79. U. Müller, *CLS-Eval Version 2.0*. 1999, ISAS: Dortmund.
 80. D.M. Haaland. *Theoretical Comparison of Classical (K-Matrix) and Inverse (P-Matrix) Least-Squares Methods for Quantitative Infrared Spectroscopy*, in: *Fourier and Computerized Infrared Spectroscopy*. Ottawa, Kanada. Proc. SPIE **553**: 241-242 (1985).
 81. P. Saarinen; J. Kauppinen, *Multicomponent Analysis of FT-IR Spectra*, J. Appl. Spectrosc., **45**: 953-963 (1991)
 82. D.M. Haaland; D.K. Melgaard, *New Prediction-Augmented Classical Least-Squares (PACLS) Methods: Application to Unmodeled Interferents*, Appl. Spectrosc., **54**: 1303-1312 (2000)
 83. H.M. Heise; R. Kurte; P. Fischer; D. Klockow; P.R. Janissek, *Gas Analysis by Infrared Spectroscopy as a Tool for Electrical Fault Diagnostics in SF₆ Insulated Equipment*, Fresenius J. Anal. Chem., **358**: 793-799 (1997)
 84. H.M. Heise; A. Bittner, *Rapid and Reliable Spectral Variable Selection for Statistical Calibrations based on PLS-Regression Vector Choices*, Fresenius J. Anal. Chem., **359**: 93-99 (1997)
 85. M.J. McShane; B.D. Cameron; G.L. Cote; C.H. Spiegelman. *Peak-hopping Stepwise Wavelength Selection Algorithm*, in: *Part of the SPIE Conference on Optical Diagnostics of Biological Fluids IV*. Proc. SPIE **3599**: 101-109 (1999).
 86. F. Westad; H. Martens, *Variable Selections in Near Infrared Spectroscopy Based on Significance Testing in Partial Least Squares Regression*, J. Near Infrared Spectrosc., **8**: 117-124 (2000)
 87. M.J. McShane; B.D. Cameron; G.L. Cote; C.H. Spiegelman, *Improving Complex Near-IR Calibrations Using a New Wavelength Selection Algorithm*, Appl. Spectrosc., **53**: 1575-1581 (1999)

-
88. L. Norgaard; A. Saudland; J. Wagner; J.P. Nielsen; L. Munck; S.B. Engelsen, *Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A Comparative Chemometric Study with an Example from Near-Infrared Spectroscopy*, Appl. Spectrosc., **54**: 413-419 (2000)
89. M. Held; F. Rickert; J.I. Baumbach; M. Kurrat; O. Soppart; E.M. Trinidad; S.M. Alberti; D. Klockow, *Versuchsaufbau zur Analyse von Zersetzungsprozessen im Isoliergas SF₆ durch Teilentladungen*, Elektrizitätswirtschaft, **7**: 290-293 (1997)
90. L. Vial; A.M. Casanovas; I. Coll; J. Casanovas, *Decomposition Products from Negative and 50 Hz AC Corona Discharges in Compressed SF₆ and SF₆/N₂ (10:90) Mixtures. Effects of Water Vapour Added to the Gas*, J. Phys. D: Appl. Phys., **32**: 1681-1692 (1999)
91. C. Pradayrol; A.M. Casanovas; A. Hernoune, *Spark Decomposition of SF₆ and SF₆ + 50% CF₄ mixtures*, J. Phys. D: Appl. Phys., **29**: 1941-1951 (1996)
92. M.M. Rochkind, *Infrared Pseudomatrix Isolation Spectroscopy: Analysis of Gas Mixtures*, Science, **160**: 196 (1968)
93. K.S. Viswanathan; K. Sankaran; K. Sundararajan, *Matrix Isolation Spectroscopy in Atmospheric Chemistry*, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyer, Hrsg., John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2171-2189 (2000)
94. J. Geiger; T. Hoffmann; J. Kahl; D. Klockow; E.H. Korte; W. Schrader, *Using Thermodesorption-GC/Cryocondensation-FT-IR for the Measurement of Biogenic VOC Emissions*, Fresenius J. Anal. Chem., **362**: 148-154 (1998)
95. M.M. Rochkind, *Infrared Chemical Analysis Using Pseudo Matrix Isolation: A Practical Application for Cryogenic Spectroscopy*, Spectrochim. Acta, **27**: 547 (1971)
96. G. Schwedt, *Ionen-Chromatographie*, in: Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 339-342 (1995)
97. R.J. Forster; T.E. Keyes, *Ion-selective Electrodes in Enviromental Analysis*, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyer, Hrsg., John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 2805-2827 (2000)
98. DIN 51401-1 Teil 1, *Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)*. Berlin: Beuth Verlag GmbH (2000)

Anhang

Abkürzungsverzeichnis

ASTM	American Society for Testing and Materials
CAD	Computer Aided Design
CLS	Classical Least-Squares
DIN	Deutsche Industrienorm
DTGS	Deuterotriglycinsulfat
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
FTIR	Fourier-Transform Infrarot
GWP	Global Warming Potential
HgCdTe	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (Mercury-Cadmium-Telluride, engl. MCT)
HITRAN	High Resolution Transmission Molecular Absorption Database
IC	Ionenchromatographie
IMS	Ionenmobilitätsspektrometrie
IR	Infrarot
J	Joule
K	Kelvin
LS	Least-Squares (geringste Abweichungsquadrate)
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Matlab [®]	Softwarepaket für mathematische Berechnungen und Algorithmenentwicklung der Fa. Mathworks, USA
MI	Matrix-Isolation
PAEK	Polyaryletherketon
PLS	Partial Least-Squares
ppmv	Volumenanteile Parts per Million
QASOFT [®]	Spektrbibliothek, der Fa. Infrared Analysis Inc., Anaheim, USA
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEP	Standard Error of Prediction (mittlerer quadratischer Vorhersagefehler)
sinc^2	Faltungsfunktion, resultierend aus der Fourier-transformierten Dreieckapodisationsfunktion
SNMS	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)
\tilde{n}	Wellenzahl
λ	Wellenlänge
A	Extinktion
ϵ	Extinktionskoeffizient
c	Konzentration
I	Strahlungsintensität
d	Schichtdicke
ν	Schwingungsfrequenz

In den mathematischen Formeln wurden Matrizen als fette Großbuchstaben dargestellt, Vektoren als fette Kleinbuchstaben und Skalare in Normalschrift wiedergegeben.

A	Matrix der Probenspektren
A_{PLS}	PLS-Matrix der Probenspektren
A^T	transponierte Matrix
A⁻¹	inverse Matrix
K	Referenzspektren-Matrix
K^T	transponierte Referenzspektren-Matrix
a	Gemischspektrenvektor
b_{PLS}	PLS-Regressionsvektor
b_{LS}	LS-Regressionsvektor
c_{opt}	Least-Squares Schätzung der Konzentration
e	Fehlervektor, beinhaltet Modellabweichungen und Rauschanteile
s	Anzahl der Validierungsproben

Planung und Durchführung von Entladungsexperimenten

Tabelle 1: Probenvorbereitung und Messzyklus bei Entladungsexperimenten in der Hochspannungskammer unter SF₆-Atmosphäre

Tätigkeit	Zeit
Neues Elektrodenplättchen einsetzen	5 min
Gegenelektrode reinigen	1 min
Elektrodenabstand bestimmen	5 min
Elektroden einsetzen und Kammer schließen	5 min
Kammer mit SF ₆ -Gas spülen	1 min
Kammer evakuieren	5 min
Kammer mit SF ₆ -Gas spülen	1 min
Kammer evakuieren	5 min
Kammer mit SF ₆ -Gas befüllen	1 min
Experimentdauer	bis zu 3 Tage bei Teilentladungen, maximal 4 h bei Funkenexperimenten in Ab- hängigkeit von der Funkenanzahl
IMS-Messung	45 min
IR-Messung mit 2 Küvetten optische Weglängen 10 cm und 3 m	90 min
Kammer belüften	1 min
Kammer öffnen	5 min

Gesamtdauer eines Experimentes ohne Entladung: ca. 2 h

Ergebnisse der multivariaten PLS-Auswertung von Entladungsexperimenten für Nebenprodukte geringer Konzentration

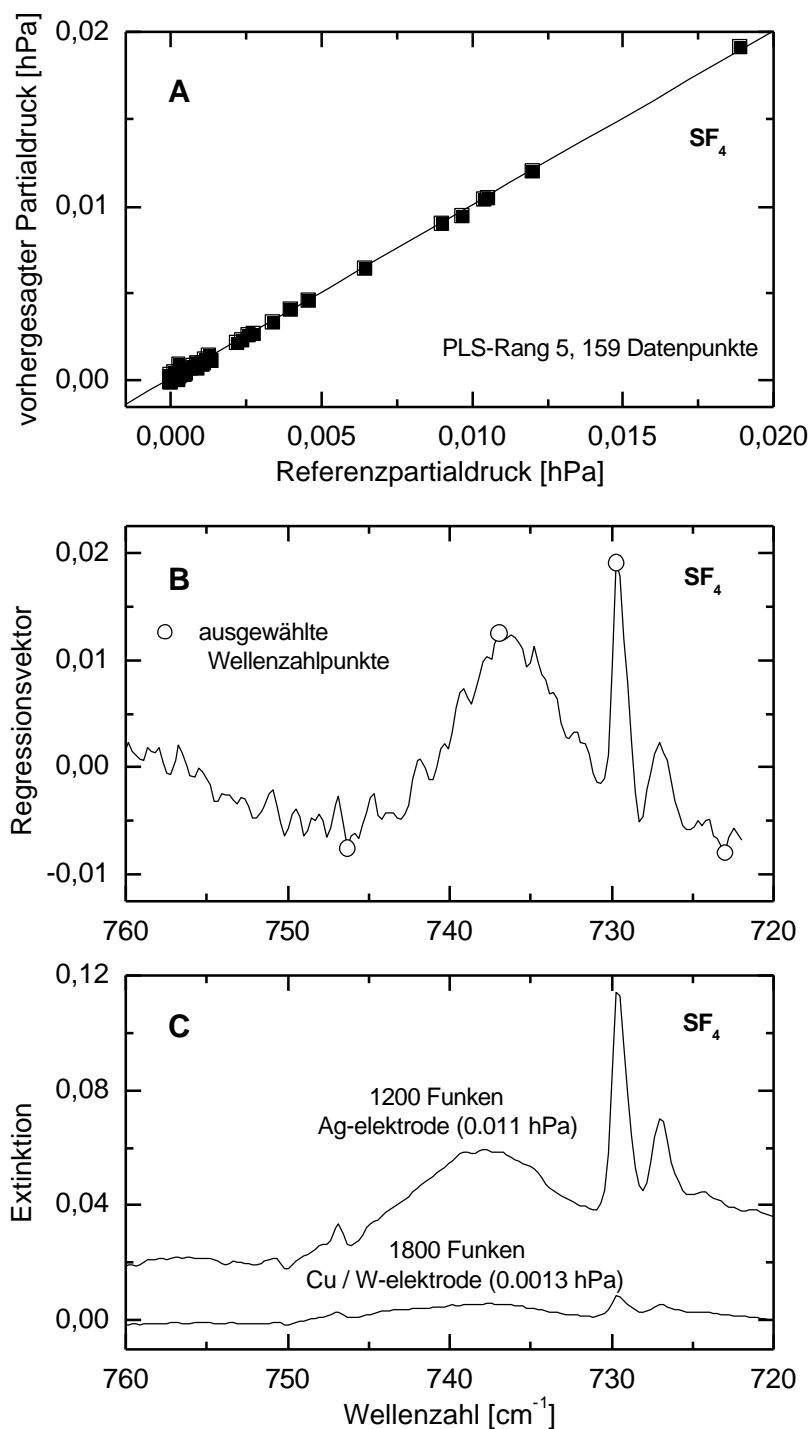


Abb. A1: **A** Scatterplot von vorhergesagtem Partialdruck gegen Referenzwerte SF_4 unter Verwendung eines Kalibrationsmodells für Daten in dem Bereich von 760 bis 720 cm^{-1} und fünf PLS Faktoren; **B** Optimierter PLS Regressionsvektor berechnet mit allen Daten des spektralen Intervalls und Angabe der ausgewählten Wellenzahlpunkte für eine Kalibration unter Berücksichtigung eines reduzierten Variablensatzes; **C** Repräsentative Extinktionsspektren zweier Proben, die einmal einen geringen und einmal einen hohen Partialdruck an SF_4 enthalten.

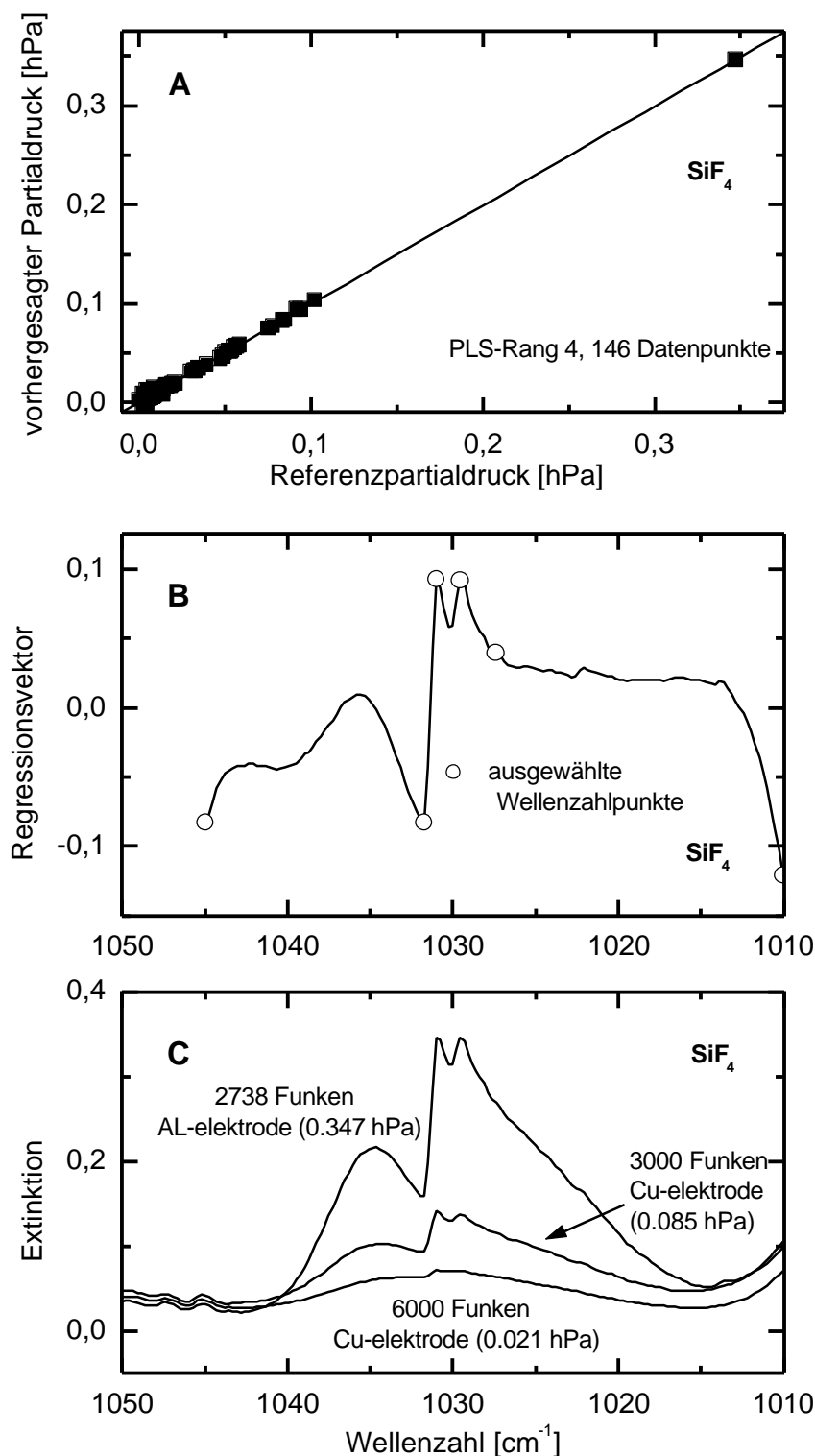


Abb. A2: **A** Scatterplot von vorhergesagtem Partialdruck gegen Referenzwerte SiF_4 unter Verwendung eines Kalibriermodells für Daten in dem Bereich von 1045 bis 1010 cm^{-1} und vier PLS Faktoren; **B** Optimierter PLS Regressionsvektor berechnet mit allen Daten des spektralen Intervalls und Angabe der ausgewählten Wellenzahlpunkte für eine Kalibration unter Berücksichtigung eines reduzierten Variablensatzes; **C** Repräsentative Extinktionsspektren verschiedener Proben mit unterschiedlich hohen Partialdrücken an SiF_4 .

Geräte

Die folgenden Geräte (mit Herstellerangaben) wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet:

FTIR-Spektrometer: Modell IFS 113v

Modell IFS 66

(beide Geräte sind von der Fa. Bruker Optik GmbH, Ettlingen)

Ionenchromatograph: Gerätemodell 4000i, Säule AS4A-SC

(Fa. Dionex GmbH, Idstein)

Gase und Reagenzien

Für die Kalibrierung und die Aufnahme von Referenzspektren wurden die folgenden Gase mit den vom Hersteller angegebenen Mindestreinheiten verwendet:

SO ₂	Fa. Messer Griesheim, Krefeld (99,8 %)
SOF ₂	Fa. ABCR, Karlsruhe (min. 97 %)
SO ₂ F ₂	Dr. M. Lieb, Anorganische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum
SF ₆	Fa. Messer Griesheim, Krefeld (99,998 %)
SF ₆	Fa. Messer Griesheim, Krefeld (99,90 %)
SF ₄	Fa. ABCR, Karlsruhe (min. 97 %)
CF ₄	Fa. Messer Griesheim, Krefeld (99,8 %)

Zum Ansetzen der Lösungen für die Ionenchromatographie wurden folgende Salze, ausschließlich mit der Qualität „zur Analyse“, verwendet:

Natriumnitrat, p.a.	Fluka 71758	Fa. Fluka, Seelze
Natriumsulfit, p.a.	Merck 6657	Fa. Merck, Darmstadt
Natriumsulfat, p.a.	Fluka 71960	Fa. Fluka, Seelze
Natriumcarbonat, p.a.	Merck 6392	Fa. Merck, Darmstadt
Natriumhydrogencarbonat, p.a.	Merck 6329	Fa. Merck, Darmstadt

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) Dortmund. Ich möchte die Gelegenheit wahrnehmen, mich ganz herzlich bei allen zu bedanken, die mich bei der Realisierung dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Professor Dr. D. Klockow, Direktor des Instituts für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie bis Februar 2000, danke ich sehr herzlich für die Themenstellung, die Übernahme des Referates, die stets wohlwollende Förderung und die wertvolle Unterstützung der laufenden Arbeiten.

Herrn Professor Dr. P. Bleckmann gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H.M. Heise für die unermüdliche Unterstützung bei theoretischen und experimentellen Fragen innerhalb dieses umfangreichen Projekts und die Durchsicht des Manuskriptes.

Für die gute Zusammenarbeit bei den durchgeführten Hochspannungsexperimenten möchte ich den Herren Dr. J.I. Baumbach, Dr.-Ing. O. Soppart, Dipl.-Ing. P. Pilzecker und Dipl.-Chem. C. Beyer danken.

Besonders danken möchte ich auch meinen Bürokollegen Frau M. Hillig und Dr. U. Müller für die vielen kleinen Hilfen und anregenden Diskussionen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der früheren Arbeitsgruppe 3.22 im ISAS für das gute Arbeitsklima und die Unterstützung bedanken.

Der Feinmechanischen Werkstatt und der Elektronik-Werkstatt des ISAS sei für die hervorragende Unterstützung bei Reparaturen und dem Bau der Kryomesszelle gedankt.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. M. Lieb von der Ruhr-Universität Bochum für die Bereitstellung einer Gasprobe von Sulfurylfluorid.

Ich danke meinen Eltern für die stete moralische und finanzielle Unterstützung meines Studiums. Mein Dank gilt ebenfalls meiner Freundin Eva für ihre Geduld und ihr Verständnis bei der Entstehung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Name	Roland Kurte
Geburtsdatum	28. September 1967
Geburtsort	Gelsenkirchen
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung	09.74 - 06.78	Grundschule an der Wannerstraße, Gelsenkirchen
	09.78 - 06.87	Carl-Friederich-Gauss-Gymnasium, Gelsenkirchen
	07.87	Abitur

Studium	10.87 - 09.88	2 Semester Chemie, Ruhr-Universität Bochum
	10.88 - 09.95	Chemiestudium, Universität Dortmund
	09.95	Abschluß als Diplom-Chemiker

Beschäftigung	10.95 - 06.99	Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie – ISAS, Dortmund als wissenschaftliche Hilfskraft
	07.99 - 11.00	Angewandte Informationstechnologien GmbH, Düsseldorf, als Unternehmensberater
	12.00 - z.Zt.	Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH, GAS, Dortmund, als wissenschaftlicher Mitarbeiter
